

APPROCHES NUMÉRIQUES DU TRANSPORT DE CHARGES DANS LES SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES

THÈSE N° 3631 (2006)

PRÉSENTÉE LE 21 SEPTEMBRE 2006

À LA FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires
SECTION DE SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Hocine HOUILI

Magister en physique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, Alger, Algérie
de nationalité algérienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H. J. Mathieu, président du jury
Prof. L. Zuppiroli, directeur de thèse
Prof. M.-N. Bussac, rapporteur
Dr F. Nüesch, rapporteur
Prof. A. Pasquarello, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Lausanne, EPFL
2006

Table des matières

Remerciements	vii
Version abrégée	ix
1 Introduction	1
1.1 Historique	1
1.2 Matériaux semiconducteurs organiques	2
1.3 Applications : Diode et transistor	4
1.4 Contributions de cette thèse	6
2 Transport de charge par saut dans les matériaux organiques désordon-	9
nés	
2.1 Transport par sauts ("hopping")	9
2.2 Le saut du polaron	10
2.3 Le saut de Miller-Abrahams	13
2.4 Mobilité de saut (Hopping mobility)	14
2.5 Modèle du désordre Gaussien	15
2.6 Loi de Poole-Frenkel et corrélations énergétiques	18
2.7 Le désordre dipolaire et CDM	20
2.8 Saut élémentaire, GDM, et CDM	20
2.9 Désordre et corrélations dans Alq_3	21
2.10 Le désordre de position	25

3	Simulation microscopique : Monte Carlo	27
3.1	La méthode de Monte Carlo	27
3.2	Le Monte Carlo cinétique à une particule	28
3.3	Etude du transport de charge dans les diodes	30
3.4	Le Monte Carlo cinétique à plusieurs particules (<i>3DmpMC</i>)	32
3.5	Résultats des simulations pour la diode homopolaire	36
3.5.1	Effet du désordre sur le courant à travers la jonction	36
3.5.2	L'effet des interactions Coulombiennes	38
3.5.3	Rapport des taux de sauts vers l'avant et vers l'arrière de la barrière	46
3.5.4	L'effet de la forme de la loi de saut	48
3.6	Comparaison des simulations avec un modèle analytique	53
3.6.1	Le modèle Arkhipov-Emelianova-Bässler	53
3.6.2	Améliorations du modèle AEB	57
3.6.3	Discussion et conclusion : diode homopolaire	62
3.7	Résultats des simulations pour la diode bipolaire	63
4	Modèles à une dimension pour les dispositifs OLED	65
4.1	Introduction	65
4.2	Le code de simulation : MOLED	66
4.2.1	Historique	66
4.2.2	Le modèle	66
4.2.3	MOLED et les autres modèles	76
4.2.4	MOLED et les expériences sur les OLEDs au Laboratoire d'Opto- électronique des Matériaux Moléculaires (LOMM)	78
4.3	Etude du transport de charge avec MOLED	79
4.3.1	Méthode expérimentale du temps de vol	80
4.3.2	Simulations des expériences de temps de vol (TOF) avec MOLED .	82
4.4	Perspectives d'amélioration de MOLED	87

5	Transport cohérent et polarisation	91
5.1	Introduction	91
5.2	D’abord des faits expérimentaux	92
5.3	Modèles du transport cohérent	92
5.4	Polarisation électronique et transfert de charge	94
5.4.1	Évidence expérimentale de la polarisation	94
5.4.2	Polarisation dans le volume du cristal organique	94
5.4.3	Effet de la polarisation sur le transport	100
5.4.4	Polarisation aux interfaces	101
5.5	Distribution de la charge sur la molécule	104
5.6	Conséquences sur le transport dans le canal du transistor	106
5.6.1	Épaisseur du canal	106
5.6.2	Polarisation et échelles de temps	108
5.6.3	Effets sur la conduction du canal	109
5.6.4	Polarisation électronique et corrélation	113
5.7	Conclusion et perspectives	115
A	Problèmes liés à l’interface avec les électrodes	117
B	Publications dans le cadre de cette thèse	123
	Conclusion	129
	Bibliographie	131
	Curriculum vitae	137

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Libero ZUPPIROLI d’avoir accepté d’être mon directeur de thèse. Je le remercie vivement de la confiance qu’il m’a accordée et qui m’a été d’une grande aide pour mener ce travail à terme. Le Professeur Hans Jörg MATHIEU a bien voulu présider le jury de cette thèse. Je le remercie vivement. Je tiens aussi à remercier le membre du jury le professeur Alfredo PASQUARELLO qui a bien voulu consacrer une partie de son temps à ce travail. Une partie de cette thèse a été supervisée par la Professeure Marie-Noëlle BUSSAC. Je la remercie d’avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et de m’avoir permis de profiter énormément de son expérience et de son talent. Mes remerciements vont aussi au Dr. Frank NÜESCH pour avoir accepté de faire partie du jury. J’ai beaucoup appris des séminaires qu’il a organisé durant les deux années que l’on a passées ensemble au LOMM.

Ma sincère gratitude va également au Dr. Eduard TUTIŠ qui m’a continuellement aidé et guidé et avec qui j’ai eu une collaboration fructueuse. Je le remercie aussi de m’avoir rendu très agréable mes séjours à Zagreb dans le cadre de cette collaboration. J’ai aussi profité des talents de Henrich LUTJENS en programmation durant la première année de ma thèse. Que Detlef BERNER puisse trouver parmi ces lignes l’expression de ma reconnaissance pour sa confiance, sa collaboration, et les nombreuses idées qu’il aimait partager et qui m’ont beaucoup inspiré.

Mes remerciements vont aux membres et ex-membres du LOMM qui ont rendu mon séjour au Laboratoire agréable et enrichissant sur le plan scientifique, culturel et humain. Je nomme : François UBERTINI, Jean-David PICON, Mauro CASTELLANI, Adrian VON MÜHLENEN, Julien MARTZ, Michel SCHÄR, Philippe BUGNON, Saïd KARFANE, Nicola ERRIEN, Pascale EL-KALLASSI, et Gaëtan WICHT.

Si les choses ont bien marché pour moi à l'EPFL c'est en partie grâce aux secrétaires du LOMM et de l'IPMC : Caroline PLETSCHER, Monique BETTINGER, et Sigrid LOVATO. Les collaborateurs du DIT-EPFL m'ont beaucoup assisté dans l'utilisation optimale des serveurs de calculs centraux (janus et mizar) ainsi que le Comité Pleiades. Je les remercie tous pour leur sens professionnel et leur disponibilité.

Durant ces années passées en Suisse j'ai connu beaucoup d'amis que je tiens à remercier ici pour les bons moments que nous avons passés ensemble ; en particulier Moushab, Jalal, Tarik, Farid, Menouer, et bien d'autres.

Je remercie également ma famille et ma belle-famille en Algérie pour leur soutien et leur compréhension ainsi que mon beau-frère Omar et sa famille ici en Suisse. Ma femme Amel, bien qu'elle ne fût pas impliquée directement dans le travail de cette thèse, a certainement subi les conséquences de mon travail acharné. Souvent elle a dû faire face à des situations difficiles en prenant soin de nos fils jumeaux : Adel et Issam. Qu'elle trouve ici l'expression de mon affection et de mon dévouement. Si jamais cette thèse tombe entre les mains de mes enfants une fois qu'ils seront en âge de comprendre, j'aimerais qu'ils sachent que j'ai toujours attendu le jour où je pourrais partager avec eux ma plus grande passion : la physique.

H. HOULI

Version abrégée

Résumé

Utiliser des matières plastiques ou des colorants comme semiconducteurs moléculaires pour faire de l'optoélectronique à bon marché, est un projet industriel qui intéresse la "Société de l'Information" de ce début du 21^{ème} siècle.

Des applications plus concrètes ont déjà été envisagées dans le domaine des écrans plats souples (en utilisant des diodes électroluminescentes organiques), des transistors pour matrices actives organiques, des cellules solaires organiques et des capteurs.

Dans toutes ces applications il est essentiel de comprendre et déduire les lois qui déterminent le transport des charges et l'émission de lumière dans ces matériaux.

Le but de cette thèse est de contribuer de plusieurs manières à la modélisation de ces processus de transport. Pour prédire le comportement des porteurs de charge dans les dispositifs, on peut travailler de deux manières. Soit on écrit des équations qui décrivent les comportements moyens, des charges et des courants dans chaque partie du dispositif (rate equations ou équations maîtresses) et on les résout numériquement, soit on simule le comportement détaillé de chaque charge dans le dispositif en fixant les conditions de son mouvement par une procédure dite "Monte Carlo". Dans cette thèse nous avons pu aborder les deux approches.

Nous nous sommes intéressés successivement à la prévision des propriétés électriques de dispositifs multicouche émetteurs de lumière, considérés dans leur ensemble. Nous avons pu ensuite détailler le comportement aux interfaces organique-organique en utilisant un code Monte Carlo. Notre dernier travail a concerné l'étude du canal d'un transistor organique. Dans chacun de ces cas nous avons tenu compte des particularités de ces matériaux

pour élaborer des modèles de transport pour l'étude et l'optimisation des dispositifs organiques : diodes électroluminescentes et transistors.

Ce sont les semiconducteurs organiques amorphes qui sont principalement utilisés pour la fabrication des diodes. Ils sont caractérisés par une densité d'état désordonnée qu'on prend en général de forme Gaussienne. Le transport de charges s'effectue donc par saut d'une molécule à une molécule dans cette densité d'états. Les corrélations entre les énergies des sites moléculaires ont des effets importants sur le transport notamment sur la loi de variation de la mobilité en fonction du champ électrique. Dans le cas où le désordre énergétique est dû aux orientations aléatoires des moments dipolaires permanents des molécules, les corrélations entre les orientations de ces dipôles changent radicalement la configuration spatiale du désordre énergétique et par conséquent le transport de charge.

Les diodes organiques présentent souvent des interfaces entre les différentes couches qui les constituent. Les électrons et les trous sont accumulés près de ces interfaces où ils se recombinent pour émettre de la lumière. Les interactions Coulombiennes entre les porteurs de charge et le désordre énergétique sont à l'origine de processus complexes qui prennent place dans ces régions d'accumulations dans les diodes. Nous avons modélisé ces processus à travers une simulation Monte Carlo 3D à plusieurs particules. L'effet de la répulsion Coulombienne à courte-portée interdit la double occupation des sites et augmente le niveau énergétique d'injection à l'interface ainsi que le courant électrique de la diode. Les interactions Coulombiennes à longue-portée augmentent le champ électrique et le courant à l'interface bien que cette augmentation soit plus faible que celle prévue par des modèles à une dimension. Les effets liés au processus de saut comme la forme exacte de la loi de saut et les processus de saut de retour à l'interface sont clairement discutés. Les résultats des simulations de Monte Carlo sont confrontés à un modèle analytique de transport par saut à travers l'interface. La comparaison permet de dégager d'autres aspects des processus physiques intervenant dans l'interface organique-organique et donne plus de validité aux simulations Monte Carlo. L'étude des recombinaisons électron-trou montre que la section efficace de recombinaison décroît quand le champ électrique appliqué augmente mais moins vite que ce que prévoit la théorie classique de Langevin.

Malgré leur efficacité les simulations Monte Carlo ne sont pas d'une utilisation com-

mode quant il s'agit de modéliser des diodes multicouches complexes. Les modèles à 1D sont dans ce cas plus adaptés. Le modèle MOLED développé au Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires (LOMM) pour la simulation des diodes organiques est décrit en détails. Nous avons aussi utilisé ce code de calcul pour explorer l'effet des corrélations énergétiques sur la loi de la mobilité en fonction du champ électrique de la diode. Pour cela nous avons simulé les expériences de temps de vol utilisé pour la détermination de la mobilité.

Les semiconducteurs organiques cristallins possèdent des mobilités des porteurs de charge comparables à celles du silicium amorphe, voire plus élevées. Leur utilisation pour la fabrication des transistors à effet de champ est très indiquée. Les modèles de transport pour les matériaux organiques cristallins diffèrent beaucoup de leurs homologues pour les matériaux organiques amorphes. En effet les modèles de bandes sont plus adéquats pour décrire le transport de charge dans les matériaux organiques cristallins. Cependant il est très important de tenir compte des effets de polarisation électronique dans ces modèles. Nous avons développé une méthode de calcul des effets de polarisation dans le semiconducteur organique massif et nous l'avons étendu au cas de l'interface avec un isolant diélectrique, ce qui s'apparente au cas du canal du transistor organique. Ces calculs montrent que plus la polarité du diélectrique augmente plus l'intégrale de transfert entre molécule diminue. Ceci est confirmé par des mesures expérimentales montrant des valeurs de plus en plus faibles de la mobilité quand la constante diélectrique de l'isolant augmente.

Mots-clés : semiconducteur organique, diode organique électroluminescente, transistor organique à effet de champ, transport par saut, désordre énergétique, simulation numérique, cristal organique, interface diélectrique, force image, polarisation électronique.

Abstract

Using plastics or dyes like molecular semiconductors to make optoelectronic devices at low cost is a project in industry that is of great interest to the "Information Community" of this beginning of the 21st century.

Some applications of this technology have already been realized including flexible

flat-panel displays made with organic light-emitting diodes, organic transistors for active matrices, organic solar cells and sensors.

In all these applications it is essential to deduce and understand the laws that determine the charge transport and the light emission in these materials.

The goal of this thesis is to contribute to the theoretical models that describe these transport processes. In order to predict the behaviour of charge carriers in a given device, one can choose two methods. One can either numerically solve the master equations that describe the general behaviour of charges and currents in each part of the device, or one can simulate the detailed behaviour of each charge in the device by fixing the conditions of its movement using a procedure known as "Monte Carlo". In this thesis I addressed the two approaches.

I have been interested successively in the prediction of the electric properties of multilayer light-emitting devices, considered as a whole. Then I was able to understand in detail the processes accruing at the organic-organic interfaces by using the Monte Carlo method. My last project involved the study of the channel of an organic transistor. In each one of these cases I took account of the characteristic features of small molecule organic materials in order to develop models for charge transport for the study and optimization of two important types of organic devices : organic light-emitting diodes and field-effect transistors.

Amorphous organic semiconductors are mainly used for the fabrication of organic diodes. They are characterized by an energetically disordered density of states that is assumed to be Gaussian. The transport of charges in these materials occurs via hopping from one molecule to another in this density of states. The correlations between the energies of the molecular sites have important effects on transport ; the dependence of mobility on the applied electric field in particular. If the energetic disorder is due to the random orientations of the permanent dipoles of the molecules, then the correlations between the orientations of these dipoles can profoundly change the spatial configuration of the energetic disorder and consequently the charge transport.

Due to the fact that organic diodes often comprise of multiple organic layers, understanding device behaviour at the organic-organic interfaces is of critical importance.

Electrons and holes accumulate close to these interfaces and they are therefore more likely to recombine and emit light. The Coulomb interactions between the charge carriers and the energy disorder are at the origin of complex processes taking place at these accumulation regions. I studied these processes through a 3D multi-particle Monte Carlo simulation. The short-range Coulomb repulsion forbids the double-occupancy of the sites and shifts the energy level for injection of carriers across the interface upward, thus increasing the electric current of the diode. The long-range Coulomb interactions increase the electric field and the current at the interface although this increase is less important than suggested by 1D models. Effects related to the hopping process such as the effect of the exact form of the hopping law and backward or return hop at the interface are clearly discussed. The Monte Carlo simulations are cross-compared with an analytical model for hopping transport across the interface. This comparison made it possible to understand other aspects of the physical processes at organic-organic interface and supports the Monte Carlo simulations. The study of the electron-hole recombination showed a decrease of the cross-section with an increase of the applied electric field, but this decrease is less than what can be expected by the classical Langevin theory.

In spite of their efficiency, Monte Carlo simulations are not attractive when modelling complex multi-layer diodes. The 1D models are better suited in this case. A 1D model called MOLED, which was developed at Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires (LOMM) for the simulation of the organic diodes, is used and described in detail in this thesis. We used MOLED to explore the effect of the energy correlations on the electric field dependence of the mobility. In fact we simulated the time-of-flight experiment, a common method used to determine of the carrier mobility.

The crystalline organic semiconductors achieve mobility performances close or even better than amorphous silicon. Their use for the fabrication of field-effect transistors is thus a good choice. The models for charge transport in crystalline organic materials differ much from their counterparts for amorphous organic materials. Indeed band models are more appropriate to describe charge transport in crystalline organic materials. However it is very important to take into account the effects of electronic polarization in these models. I developed a method of calculation of these effects of polarization in the bulk of

the organic semiconductor and I extended it to the case of the interface with a dielectric insulator, a situation encountered in the channel of the organic transistor. These calculations showed that when the polarity of the dielectric increases the inter-molecular transfer integral decreases. This is confirmed by experimental measurements showing increasingly low values of mobility when the permittivity of the insulator increases.

Key words : Organic semiconductor, organic light-emitting diode, field-effect transistor, hopping transport, energetic disorder, numerical simulation, organic crystals, dielectric interface, image force, electronic polarization.

Chapitre 1

Introduction

1.1 Historique

L'étude des propriétés optoélectroniques des matériaux organiques connaît un développement fulgurant depuis une vingtaine d'années.[1, 2] On peut donner deux raisons essentielles à cela. La première, triviale, est le nombre croissant des scientifiques théoriciens et expérimentateurs. La deuxième est liée au fait que la chimie organique et l'industrie de la micro-électronique forment deux grands piliers de la technologie moderne. L'optoélectronique des matériaux organiques offre donc une possibilité de combiner ces deux grands volets et d'en tirer d'énormes potentiels d'applications.

Déjà en 1852 la fluorescence des matériaux organiques était révélée par Stokes. La photoconductivité de l'anthracène solide a été découverte par Pocchetino en 1906. De là on passe vers une date clé, 1963, quant Pope et al.[3] ont pu démontrer l'électroluminescence dans des monocristaux d'anthracène. Ces monocristaux de 10 à 20 μm d'épaisseur sont pris en sandwich entre deux électrodes qui imposent une différence de potentiel de plus de 400 V. Avec une tension électrique aussi grande il n'était pas question d'imaginer une quelconque utilité à ce phénomène. La fabrication de film plus minces (0.6 μm) d'anthracène par sublimation sous vide a permis d'avoir une luminescence visible à la lumière du jour avec seulement quelques dizaines de volts de potentiel appliqué.[4] Cependant il a fallu une dizaine d'année pour que Tang et Van Slyke[5] réalisent une percée dans la valeur du rendement et de l'intensité de la lumière émise en utilisant des films minces

(60 nm) de (Alq_3) dont l'utilisation s'avère bénéfique pour la stabilité à long terme du dispositif EL. Quelques années plus tard, Burroughes et al[6] ont démontré l'électroluminescence dans les polymères conjugués (dérivés de PPV) déposés en films minces. Durant cette même période d'autres semiconducteurs polymères conjugués ont vu le jour[7] permettant ainsi la fabrication de transistors avec des performances s'approchant de celles du silicium amorphe.

1.2 Matériaux semiconducteurs organiques

Tous les matériaux organiques sont des solides moléculaires dans le sens qu'ils sont formés par l'assemblage de molécules. Les liaisons entre molécules généralement assez faibles (forces de Van der Waals) et surtout les faibles intégrales de transfert électroniques entre unités moléculaires permettent aux molécules de garder leurs propriétés individuelles qu'elles ont dans la phase gazeuse. Ainsi les propriétés électroniques des matériaux organiques portent les marques de la physique moléculaire aussi bien que celles de la physique de la matière condensée. Mise à part quelques solides moléculaires comme la bisphthalocyanine de Lutétium (Pc_2Lu), les matériaux organiques ne sont pas des semiconducteurs au sens usuel du terme.[8] En effet il y a très peu de charges libres dans ces matériaux et c'est la raison pour laquelle presque toutes les charges sont généralement injectées à partir d'électrodes dans les dispositifs organiques. Ainsi même si la mobilité des porteurs injectés peut atteindre des valeurs de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, les conductivités sont plutôt très faibles. Il est donc plus juste de les qualifier d'isolants diélectriques.

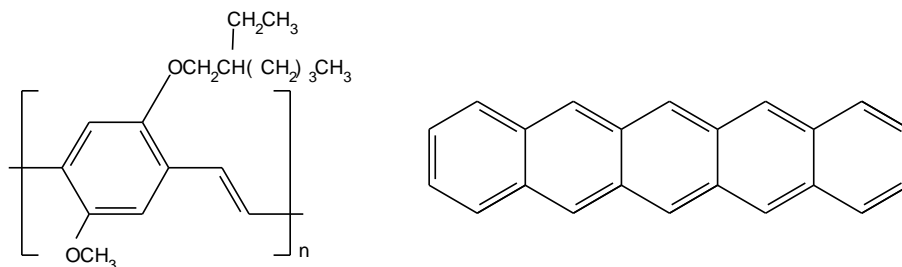


FIG. 1.1 – Chaîne de polymère : MEH-PPV (à gauche) et molécules de pentacène (à droite).

On distingue généralement plusieurs types de matériaux moléculaires qui peuvent avoir des propriétés de transport très différentes. Des molécules comme les acènes (formés de 2, 3, 4, ou 5 cycles de benzène) forment plus facilement des cristaux par sublimation sous vide ou par transfert en phase gazeuse. Dans les transistors à pentacène (Fig. 1.1) on a enregistré par exemple des mobilité supérieures à $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. D'autres molécules forment plus facilement des solides moléculaires amorphes comme celles représentés dans la Fig. 1.2. Les polymères avec leurs longues chaînes de carbone peuvent être déposés en films minces à partir de solutions et sont le plus souvent amorphes. Dans ces deux derniers types d'organiques la mobilité des porteurs de charge varie de 10^{-5} à $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

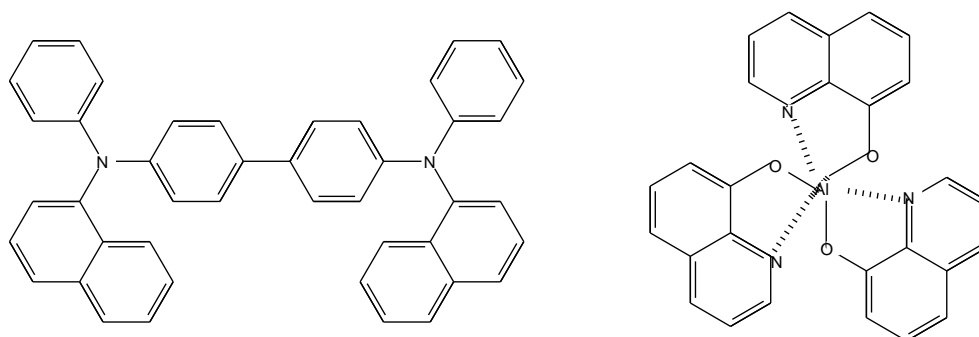


FIG. 1.2 – Molécules de α NPD (à gauche), et de Alq₃ (à droite).

Une différence essentielle existe entre les semiconducteurs conventionnels (inorganiques) et les semiconducteurs organiques. Ces derniers, en effet, sont qualifiés de semiconducteurs excitoniques puisque par absorption de la lumière les charges créées (électrons et trous) au sein du matériau forment des paires liées électrostatiquement : excitons ; même si elles sont séparées par de grandes distances. Ceci est principalement dû à la faible constante diélectrique des matériaux organiques ($\epsilon_r = 2 - 4.5$) qui implique une grande distance d'écrantage.

La structure énergétique des orbitales moléculaires dans les semiconducteurs organiques est montrée sur la Fig. 1.3. Dans une molécule dans l'état fondamental, les orbitales moléculaires de plus basse énergie sont remplies avec deux électrons de spins opposés tandis que les orbitales moléculaires de plus haute énergie sont vides. Un électron excédentaire sur la molécule occupe l'orbitale moléculaire vide la plus basse (LUMO : Lowest Unoc-

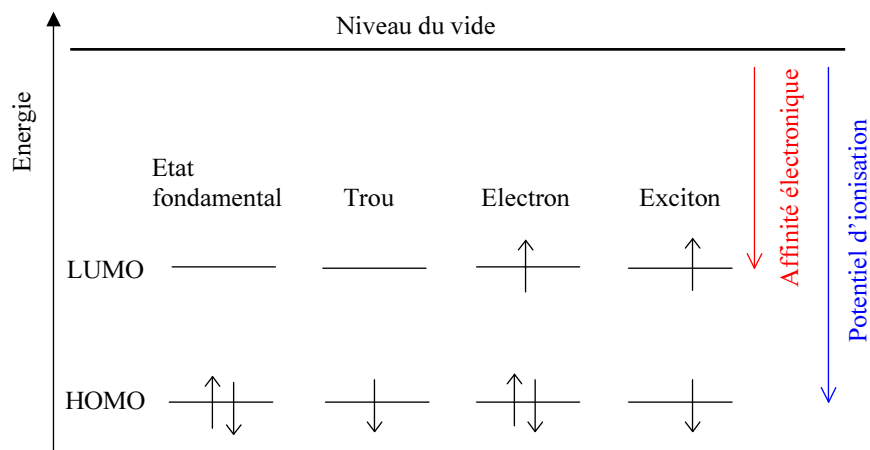


FIG. 1.3 – Représentation simplifiée des niveaux LUMO et HOMO d'une molécule dans l'état fondamental, d'un trou, d'un électron, et d'un exciton. On a également représenté le potentiel d'ionisation de la molécule ainsi que son affinité électronique.

cupied Molecular Orbital). Lorsque un électron manque à l'orbitale moléculaire pleine la plus haute en énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) la charge nette de la molécule est positive et on parle de trou sur la molécule.

1.3 Applications : Diode et transistor

L'utilisation des semiconducteurs organiques trouve bon nombre d'applications. On peut citer les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes (OLED), et les transistors. On va parler ici des deux dispositifs qui font l'objet de ce travail à savoir les diodes et les transistors.

Une OLED typique (Fig. 1.4) est constituée de deux couches de matériaux organiques, un transporteur d'électron (ETM : Electron Transport Material), et un transporteur de trous (HTM : Hole Transport Material). On distingue les diodes à base de matériaux organiques à petites molécules comme ceux de la Fig. 1.2 fabriqués par évaporation, et celles à base de matériaux polymère fabriqués à partir d'une solution. En appliquant une tension entre les deux électrodes, des électrons sont injectés de la cathode vers le LUMO de l'ETM et des trous de l'anode vers le HOMO du HTM. En raison de la mobilité très faible des

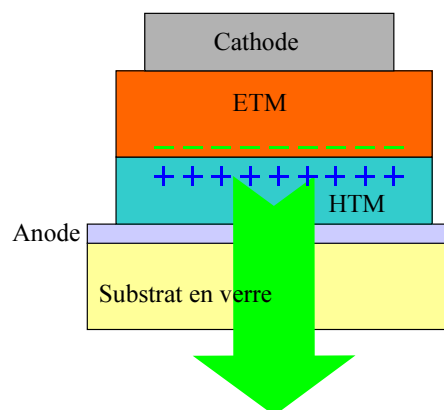


FIG. 1.4 – Diode organiques électroluminescente (OLED).

électrons (trous) dans HTM (ETM) et de la différence entre les niveaux énergétiques moléculaires, il se forme une barrière d'énergie à l'interface entre les deux semiconducteurs organiques. Les électrons se trouvent bloqués d'un côté et les trous de l'autre. Par conséquent un champ électrique intense se crée et les recombinaisons électron-trou (exciton), suivies par l'émission de photons, se trouvent favorisées. Le fait que les recombinaisons se passent à l'interface entre les couches organiques, loin des électrodes métalliques, augmente les performances de l'OLED. En effet les électrodes métalliques peuvent causer des recombinaisons non-radiatives des paires electron-trou (excitons). De par la facilité de fabrication (évaporation ou dépôt à partir d'une solution) les diodes organiques promettent une réduction importante du coût. De plus ces processus de fabrication rendent possible l'utilisation de supports flexibles, un moyen pour réaliser des écrans d'affichage complètement souples.

Un élément essentiel pour ces écrans flexibles, lorsqu'ils sont à matrice active, est le transistor qui alimente chaque diode ou pixel. Un transistor organique sur un support flexible est ce qu'il faut. Le schéma de la Fig. 1.5 montre la géométrie du transistor à effet de champ. Un isolant diélectrique (qui peut être un oxyde ou un polymère) est "contacté" par une électrode (grille) d'un côté. De l'autre coté on dépose le semiconducteur organique (un polymère comme PPV ou un crystal organique comme le pentacène). Au dessus de ce dernier on dépose des contacts en métal (Drain et source). La tension de grille V_G polarise le diélectrique et, du coup, des charges apparaissent à l'interface entre le semiconducteur

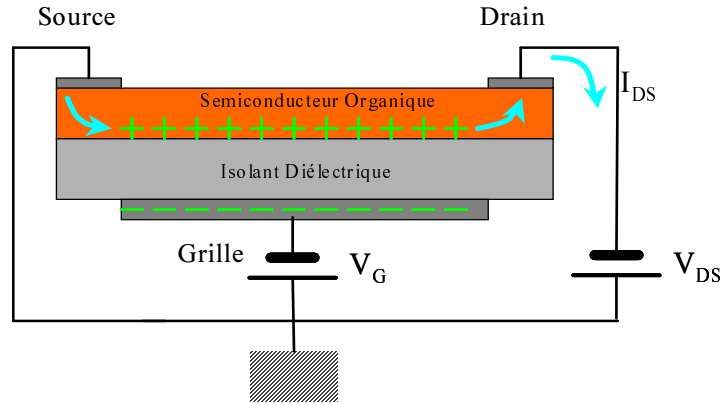


FIG. 1.5 – Transistor organique à effet de champ (OFET).

et l'isolant. On dit qu'il y a formation d'un canal. L'application d'une tension électrique entre le drain et source fait drainer les charge et un courant I_{DS} modulable par la tension de grille circulera dans le circuit extérieur.

1.4 Contributions de cette thèse

De par leurs particularités et leurs nombreuses applications, les semiconducteurs organiques forment un volet important de la physique du solide. En particulier la compréhension du transport de charges dans ces matériaux, et plus spécialement dans les dispositifs organiques, est l'un des points essentiels qui restent controversés malgré les nombreuses tentatives expérimentales et théoriques. Dans cette thèse on s'est proposé d'étudier et de résoudre différents aspects du transport de charges dans les diodes et les transistors organiques avec des modèles de simulation appropriés. Pour commencer on discutera dans le chapitre 2 les modèles de transport de charges dans les solides moléculaires amorphes utilisés dans la fabrication des diodes. Le saut électronique d'une molécule à l'autre, qui est le mécanisme de transport élémentaire, sera discuté en détail ainsi que le désordre énergétique qui caractérise en général ces matériaux. A la fin du chapitre on montrera le rôle clé des corrélations énergétiques pour la compréhension des résultats expérimentaux du transport de charges. Ces modèles seront utilisés alors dans le chapitre 3 où ils seront implémentés dans des simulations du type Monte Carlo à trois dimensions.

Après une description du code de simulation on se penchera sur le problème de l'interface entre les différentes couches de matériaux organiques dans les diodes électroluminescentes. Ceci nous permettra alors de montrer le rôle déterminant du désordre énergétique corrélé et des interactions Coulombiennes entre les porteurs de charge dans l'établissement du courant électrique dans la diode. Aussi il sortira de ces simulations que la recombinaison électron-trou dans ces systèmes se comporte différemment que dans les modèles classiques développés pour les semiconducteurs de la famille du silicium.

La modélisation Monte Carlo comporte, malgré ses avantages, un point faible lié au temps de calcul. En effet pour modéliser une structure de diode de plus de deux couches organiques avec en plus les mécanismes d'injection de charge au niveau des électrodes, la simulation Monte Carlo 3D n'est plus attrayante. Au chapitre 4 on introduira un modèle à une dimension développé au LOMM et qui permet de modéliser des diodes organiques à nombres arbitraire de couches. Ce code, ouvert et disponible pour l'ensemble de la communauté, sera décrit et utilisé pour la simulation des expériences de temps de vol pour la mesure de la mobilité des porteurs. L'interprétation d'expériences faites au LOMM sur les interfaces métal-organiques par des modèles à une dimension est traité dans l'Annexe A. On comparera finalement les avantages et les inconvénients du modèle Monte Carlo 3D et du code 1D et leur utilisation potentielle dans une simulation hybride qui augmentera les performances du code 1D.

Le chapitre 5 concernera les transistors organiques. On y introduira les modèles de transport cohérent utilisés pour les solides moléculaires cristallins. On discutera en particulier une contribution reliée aux effets de la polarisation électronique sur l'intégrale de transfert électronique entre molécules. Le problème de l'interface avec l'isolant diélectrique dans le canal du transistor est le sujet principal de ce chapitre. Des observations expérimentales concernant les effets de la constante diélectrique de l'isolant de grille sur la mobilité des porteurs de charge dans le canal du transistor nous ont conduits à considérer d'autres phénomènes comme les phonons de surface du diélectrique. Les résultats de nos simulations sont en accord qualitatif avec l'expérience qui montre une décroissance de la mobilité des charges dans le canal quand la constante diélectrique de l'isolant de grille augmente. Cependant pour parvenir à un accord quantitatif avec l'expérience il est

nécessaire d'introduire des processus plus complexes que nous discuteront dans le cadre des perspectives de ce travail.

Chapitre 2

Transport de charge par saut dans les matériaux organiques désordonnés

2.1 Transport par sauts ("hopping")

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre aux solides moléculaires amorphes et aux polymères. A cause du désordre existant dans ces matériaux, il est naturel de supposer que le phénomène de transport élémentaire s'effectue par transfert de charge entre deux molécules adjacentes ou deux segments de la même chaîne de polymère. La mobilité correspondante est thermiquement activée ; c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à $\exp(-E_A/k_B T)$ avec l'énergie d'activation E_A . La dépendance en température T et en champ électrique F de la mobilité doivent refléter la dépendance du saut élémentaire en T et F . Son énergie d'activation fait intervenir, en général, deux contributions : inter- et intramoléculaire. La première trouve son origine dans la différence physique entre les sites de sauts due au désordre local et c'est une propriété inhérente à tout solide organique amorphe. Quant à la dernière contribution, elle est due au changement de la conformation moléculaire par l'ajout ou l'enlèvement d'un électron au site du transport. Le transfert de charge requiert un transfert concomitant de la distorsion moléculaire (coïncidence des déformations moléculaires) : on parle du transfert d'un polaron. La différence essentielle entre les deux principaux modèles de transport est liée à l'importance relative des dites contributions. Le modèle de saut le plus simple suppose un couplage faible de la charge

aux modes intra et intermoléculaires. L'énergie d'activation du transport reflète alors le désordre énergétique statique des sites de sauts. Le modèle du (petit) polaron considère, par contre, que le désordre énergétique est négligeable devant l'énergie associée à la déformation moléculaire. Finalement il est important de noter que ces deux derniers modèles omettent un aspect important du transport dans les polymères : celui du mouvement intra-chaine du grand polaron et qui est traité dans les Refs. [9] et [10]. Cependant, du moment que les simulations sur les OLEDs qui seront présenté dans cette thèse concernent uniquement les organiques à petites molécules, nous n'allons pas utiliser ce dernier modèle que nous considérons plus adéquat pour les polymères.

2.2 Le saut du polaron

Compte tenu de la faible liaison de van der Waals entre molécules dans les matériaux organiques et compte tenu du couplage électron-phonons important, le porteur de charge est sans doute accompagné dans tous les cas par un nuage de déformation. Un polaron à 1D sur une chaîne de carbone est représenté sur la Fig. 2.1. Si on se limite, par souci de simplicité à un mode de déformation acoustique, la déformation induite par la présence de la charge est donnée à travers les déplacements atomiques u_i par la relation[11]

$$y_n = \frac{(-1)^n}{4} (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) . \quad (2.1)$$

Le polaron est caractérisé par des niveaux énergétiques dans le gap du semiconducteur (entre LUMO et HOMO) qu'il est possible de détecter par des expériences de spectroscopie.[12]

On comprend donc que le transfert de l'électron d'un site moléculaire à un autre ne peut s'effectuer sans le transfert de la déformation associée. La Figure 2.2 montre les étapes impliquées dans un saut du polaron. Les schémas représentent les configurations des déplacements atomiques et les puits de potentiels pour un petit polaron localisé sur l'un de deux sites adjacents et énergétiquement équivalents. Le mouvement direct du petit polaron entre deux sites équivalents est relié à la bande du polaron et consiste en

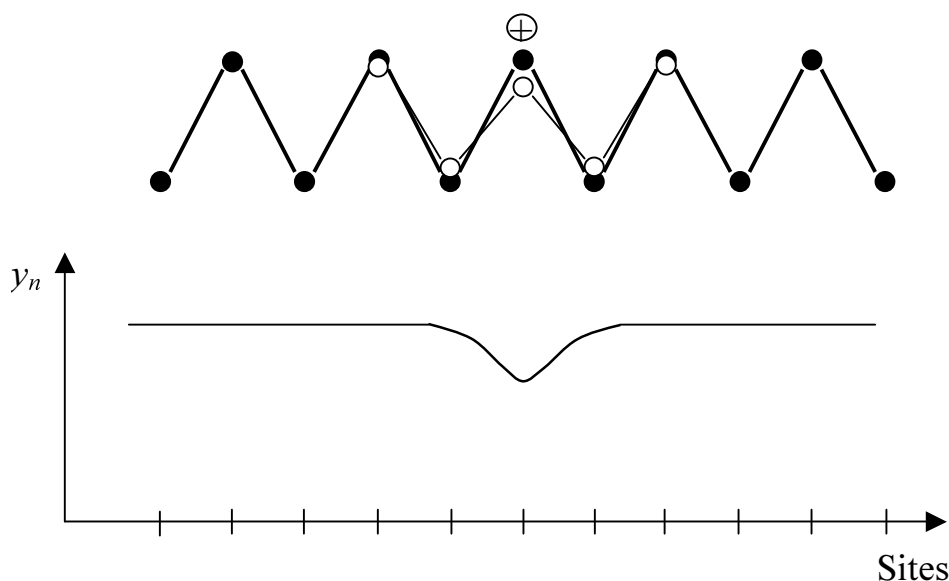


FIG. 2.1 – Polaron sur une chaîne de carbone. On a représenté en noir la chaîne à l'état initial sans charge excédentaire. La déformation liée au polaron se manifeste ici par la variation des longueurs des liaisons.

une seule étape (trajet d). Dans ce cas l'électron ainsi que la déformation du réseau à l'équilibre passent d'un site à l'autre par effet tunnel simultanément.

En plus du mouvement direct, le saut polaronique (hopping) se produit indirectement, à travers un processus à trois étapes. (a) les oscillations atomiques autour de leurs positions d'équilibre portent les déformations des deux sites adjacents à une configuration où leurs énergies sont égales (b) la configuration de "coïncidence" permet ainsi le passage de l'électron par effet tunnel d'un site à l'autre (c) en fin les deux sites entament une relaxation vers leurs positions d'équilibre respectives en dissipant l'énergie de distorsion vers le matériau en entier (réservoir). On qualifie le saut électronique impliquant une coïncidence comme *semiclassique* parce que le transfert par effet tunnel de la configuration atomique ne joue pas un rôle important.

La fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température permet de distinguer deux domaines. Pour les basses températures ($T \ll \theta$), où θ est la température de Debye, le taux du saut n'est pas exponentiel, c'est à dire, ne suit pas la loi d'Arrhenius. Dans

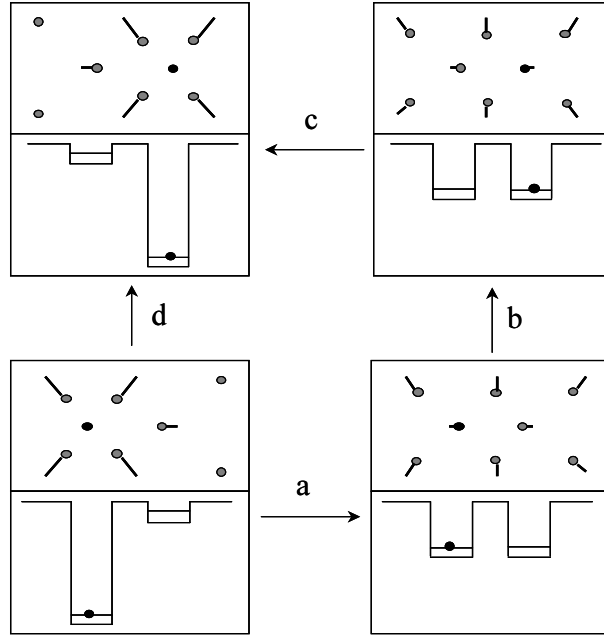


FIG. 2.2 – Coïncidence et saut du petit polaron. Sur chacune des quatre parties le graphe du haut représente la déformation du réseau tandis que celui du bas représente le puits de potentiel du site occupé.

cette région, l'augmentation de température introduit des processus d'énergie de plus en plus élevée qui nécessitent un recouvrement de plus en plus important des configurations atomiques. Pour des températures suffisamment élevées ($T \geq \theta$) le recouvrement atomique est saturé et le mécanisme de transfert prépondérant est semiclassique. Le taux de saut est alors simplement thermiquement activé. Son énergie d'activation E_A est l'énergie minimum requise pour déformer la configuration d'équilibre et l'amener à la coïncidence. Précisément, dans le régime à hautes températures semiclassique

$$R = [\nu_0 \exp(-E_A/k_B T)] P \quad (2.2)$$

où ν_0 est une fréquence caractéristique des vibrations atomiques. Le terme entre crochets dans l'Eq. (2.2) représente le taux avec lequel la coïncidence se produit. Le facteur P , quant à lui, est la probabilité pour qu'un électron réponde assez rapidement lors d'une coïncidence pour "négocier" un saut. Le temps mis par l'électron pour se mouvoir entre deux niveaux coïncidents est inversement proportionnel à l'intégrale de transfert ; $\tau \sim$

\hbar/J . Pour une énergie de transfert assez importante par rapport à l'énergie associée à la fréquence de saut, l'électron peut toujours s'ajuster aux mouvements atomiques et ainsi se déplacer entre les sites; le saut est alors adiabatique et $P \simeq 1$. Par contre, si l'énergie de transfert est petite, l'électron ne suit pas complètement les déformations atomiques. Le saut associé n'est plus adiabatique, et P est plus petit que l'unité et est proportionnelle à J^2 .

On peut généraliser la théorie du saut assisté par phonons entre deux états équivalents pour inclure des transitions assistées par phonons entre deux états non-équivalents. Le saut polaronique nonadiabatique dans le cas du couplage aux phonons optique est dérivé dans la Ref. [13]. Deux cas limites peuvent être distingués : un régime à basse température où

$$R(\Delta) \propto \exp\left(-\frac{\Delta + |\Delta|}{2k_B T}\right) \frac{(2E_b/\hbar\omega_0)^{|\Delta|/\hbar\omega_0}}{(|\Delta|/\hbar\omega_0)!} \quad (2.3)$$

et un régime à haute température où

$$R(\Delta) = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_b k_B T}} \exp\left(-\frac{E_b + \Delta}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^2}{8E_b k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Ici E_b est l'énergie de liaison du polaron et ω_0 la fréquence des phonons optiques. La différence d'énergie entre les deux sites partageant le saut est Δ . L'équation (2.4) est valable pour un couplage électron-phonons assez fort pour que le processus multi-phonons soit dominant; tandis que l'Eq. (2.3) est valable pour un couplage faible ou fort. Il faut aussi remarquer que l'Eq. (2.4) est bien connue dans la théorie de Marcus de transfert de charge dans les réactions chimiques.[14] L'énergie de réorganisation est tout simplement $\lambda = 2E_b$.

2.3 Le saut de Miller-Abrahams

A basse température et pour des différences d'énergie telles que $\Delta \ll \hbar\omega_0$ la formule de saut devient

$$R(\Delta) = \begin{cases} \nu_0 \exp(-\gamma r) \exp(-\Delta/k_B T), & \Delta > 0 \\ \nu_0 \exp(-\gamma r), & \Delta \leq 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

où ν_0 est une fréquence d'essai et le premier terme exponentiel est dû au recouvrement des fonction d'ondes de l'électron entre les deux sites. La formule de saut ainsi obtenue a été utilisée pour la première fois par Miller et Abrahams[15], dont elle porte les noms, pour l'étude du transport de charge par les dopants peu profonds dans les semiconducteurs inorganiques. L'approximation à la base de cette formule ($\Delta \ll \hbar\omega_0$) implique une dispersion des phonons comparable à un mode acoustique. De tels sauts sont pratiquement des processus à un seul phonon où le saut vers un état de plus basse énergie est indépendant de Δ contrairement à l'Eq. (2.4). C'est la raison pour laquelle le saut de Miller-Abrahams est qualifié d'asymétrique par opposition au saut symétrique du petit polaron.

2.4 Mobilité de saut (Hopping mobility)

Les formules de sauts données par les Eqs. (2.4),(2.5) vérifient également le principe statistique de la balance détaillée à savoir que le rapport des taux de saut est pondéré par le facteur de Boltzmann (voir Fig. 2.3)

$$\frac{R_{n+1,n}^{\leftarrow}}{R_{n,n+1}^{\leftarrow}} = \exp [-(\epsilon_{n+1} - \epsilon_n - aqF) / k_B T] \quad (2.6)$$

$$\frac{R_{n-1,n}^{\leftarrow}}{R_{n,n-1}^{\leftarrow}} = \exp [-(\epsilon_{n-1} - \epsilon_n + aqF) / k_B T]. \quad (2.7)$$

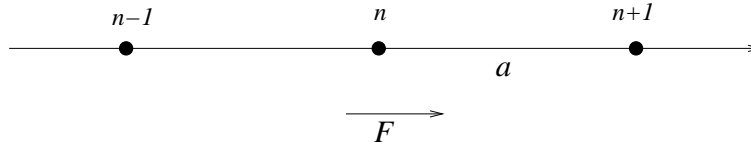


FIG. 2.3 – Saut le long d'une chaîne linéaire avec un champ électrique superposé F . La séparation entre sites est a et ϵ_i est l'énergie de l'état i .

Si l'on tient compte uniquement des sauts entre premier voisins, la fréquence de saut est reliée à la mobilité par la relation[16]

$$\mu(F, T) = \frac{a^2 q}{k_B T} R(F, T) \frac{\sinh(Fqa/2k_B T)}{Fqa/2k_B T} \quad (2.8)$$

Ainsi pour le saut de Miller-Abrahams (MA) la mobilité décroît quand le champ électrique appliqué augmente, tandis que pour le saut polaronique (POL) la mobilité croît avec le

champ électrique.

$$\mu = \mu_0 \times \begin{cases} \frac{1 - \exp(-Fqa/k_B T)}{Fqa/k_B T}, & \text{(MA)} \\ \exp \left[-\frac{(Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right] \frac{\sinh(Fqa/2k_B T)}{Fqa/2k_B T}, & \text{(POL)} \end{cases} \quad (2.9)$$

De plus, on peut voir qu'avec la mobilité du saut du polaron il existe une valeur du champ électrique au delà de laquelle la mobilité commence à décroître. C'est la région "d'inversion de Marcus" où le saut vers des énergies plus basses est ralenti par la décroissante probabilité d'émission de plus en plus de phonons. Cependant l'inversion n'est attendue que lorsque $Fqa > \lambda$, soit, en prenant $a = 10 \text{ \AA}$ et $\lambda = 0.2 \text{ eV}$, des champs électriques requis supérieurs à 2 MV/cm , ce qui est à la limite des champs utilisés dans les dispositifs organiques. On reviendra sur cette question de la région d'inversion lors de la discussion des résultats relatifs à la jonction hétérogène (Chap. 3).

2.5 Modèle du désordre Gaussien

Les charges électriques dans le semiconducteur organique créent des dipôles électriques sur les molécules. L'énergie de polarisation de la charge localisée sur la molécule qui dépend des interactions charge-dipôle et dipôle-dipôle est de l'ordre de 1 eV (voir Chap. 5). Dans les organiques désordonnés les distances intermoléculaires et donc l'énergie du site moléculaire fluctuent par rapport à la valeur moyenne (l'énergie du LUMO ou HOMO). D'après le théorème de la limite centrale ces fluctuations possèdent une distribution Gaussienne. Ceci est aussi corroboré par le fait que les bandes d'absorption et de fluorescence possèdent aussi une forme Gaussienne. Il existe d'autres sources de ce désordre énergétique comme le désordre lié à la présence de dipôles permanents dans le matériau organique (Sec. 2.7) où celui dû à la distribution statistique des longueurs des segments de chaîne du polymère. Dans ce dernier cas la conséquence de ce désordre énergétique est l'élargissement de plus en plus important, montré sur la Fig. 2.4, des spectres de fluorescence lorsque la longueur des segments augmente. Ainsi la distribution des longueurs de conjugaison est traduite par une distribution des énergies de transitions.

Le désordre énergétique contribue donc à l'énergie d'activation du saut moléculaire (Sec. 2.1). Si cette contribution est importante par rapport à celle reliée à la formation

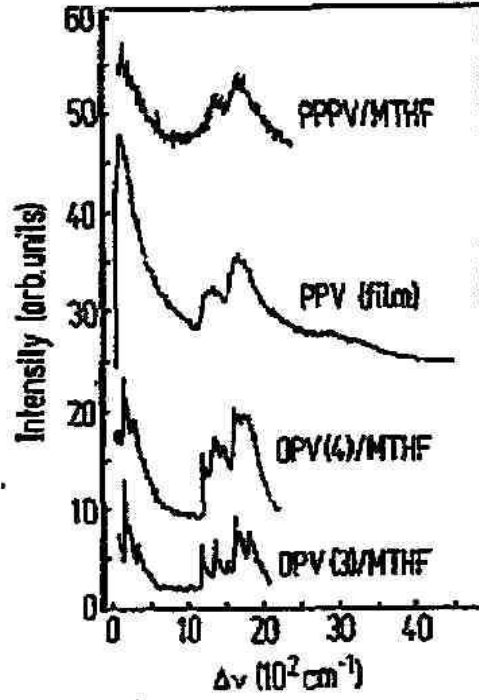


FIG. 2.4 – Elargissement des spectres de fluorescence avec l’augmentation de la longueur de l’oligomère. (Ref. [17])

du polaron, alors on peut supposer que le transport est déterminé en première approximation par la configuration du désordre énergétique. Le modèle du désordre Gaussien (GDM : Gaussian Disorder Model) suppose un transport par sauts intermoléculaire dans une densité d’états Gaussienne (Fig. 2.5) donnée par

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.10)$$

où N_t est la densité des molécules et σ la variance de la distribution qu’on utilise généralement pour quantifier l’amplitude du désordre. Avec ceci et en prenant les deux formules de saut discutées précédemment, les simulations numériques permettent d’aboutir à un transport de charges caractérisé par une mobilité qui croît exponentiellement avec le champ électrique appliqué (voir section 2.8). Plus exactement la mobilité suit la loi de Poole-Frenkel observée généralement dans les polymères et les matériaux moléculaires

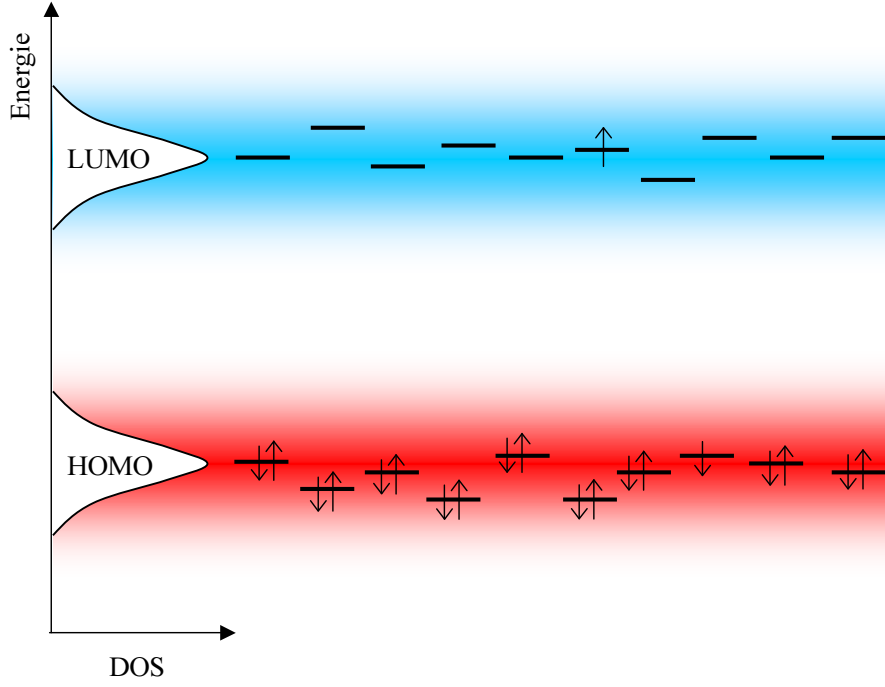


FIG. 2.5 – Densité d'états Gaussienne du LUMO et du HOMO d'un matériau organique désordonné. On a représenté un électron sur le LUMO d'un site et un trou sur le HOMO d'un autre.

désordonnés ; à savoir :

$$\mu(F) = \mu_0 \exp \left(\sqrt{\frac{F}{F_0}} \right), \quad (2.11)$$

où F_0 est relié à l'amplitude du désordre et μ_0 est la mobilité extrapolée à champ nul. Le modèle du désordre Gaussien (GDM) a connu de grands succès[18] dans la compréhension et l'origine du transport de charges dans les matériaux organiques. Cependant ce modèle prévoit une dépendance en champ similaire à l'Eq. (2.11) uniquement sur un intervalle restreint de F et seulement pour des champs importants ($F > 10^5$ V/cm). Expérimentalement la loi de Poole-Frenkel est valable pour des champs plus faibles. Cette difficulté est largement dépassée si on prend en compte le fait que les énergies des molécules qui forment une distribution Gaussienne sont des variables corrélées.

2.6 Loi de Poole-Frenkel et corrélations énergétiques

L'effet Poole-Frenkel est l'ionisation thermique assisté par le champ électrique d'un porteur de charge négative à partir d'un puits de potentiel Coulombien.[19] Ce dernier est généralement associé à un piège chargé positivement. La conductivité électrique selon le formalisme PF est donnée par

$$\sigma_{\text{PF}} = \sigma_0 \exp \left(\beta_{\text{PF}} \sqrt{F} / k_B T \right), \quad (2.12)$$

où β_{PF} est une constante. Cette dépendance est due à la réduction par le champ électrique de la barrière d'échappement de l'électron (Fig. 2.6). Il faut noter cependant que la dépendance en \sqrt{F} découle essentiellement de la forme particulière du potentiel Coulombien.[20]

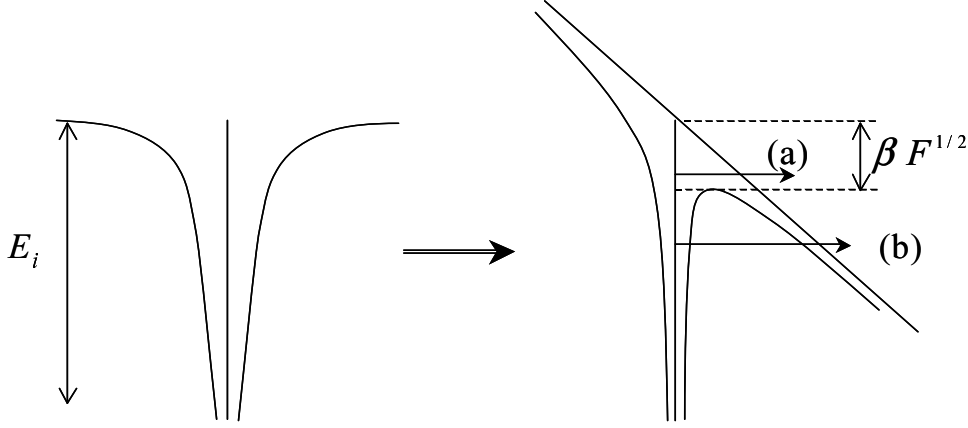


FIG. 2.6 – Réduction de l'énergie d'ionisation dans la direction du champ par $\beta F^{1/2}$. L'émission de l'électron peut se faire au dessus de la barrière réduite (a), ou par effet tunnel (b).

Le fait que la loi PF est largement suivie par les polymères et organiques moléculaires est d'autant plus frappant que ces mêmes matériaux contiennent très peu de pièges chargés nécessaires pour justifier ce comportement. Le modèle GDM dans lequel le transport s'effectue par saut dans une configuration d'énergie Gaussienne, offre une alternative. En effet on peut considérer que les porteurs de charge sont aidés par le champ électrique pour s'échapper aux sites qui ont des énergies situées dans la queue de la distribution. L'énergie d'ionisation est remplacée dans cette situation par l'énergie d'activation elle

même intimement liée à l'amplitude du désordre énergétique Gaussien. Il n'y a pas de solution analytique dans le cas du GDM qui montre clairement le comportement PF. Les simulations de type Monte Carlo, du genre qu'on va discuter plus tard, ont révélé une mobilité PF sur un intervalle restreint du champ électrique. Il s'avère en fait que les corrélations spatiales entre les énergies des sites moléculaire sont nécessaires pour retrouver la loi Poole-Frenkel.[21] En principe l'effet des corrélations est d'augmenter l'extension spatiale des obstacles énergétiques que la particule doit surmonter. Ceci conduit à une renormalisation de l'effet énergétique du champ électrique qui en étend la dépendance à des intervalles plus larges.

L'énergie d'activation d'un électron est abaissée de eFr dans la direction du champ, où r est la distance entre le fond et le bord du puits de potentiel. Le temps d'échappement est réduit par un facteur $\exp(-eFr/k_BT)$. Ainsi la mobilité qui est inversement proportionnelle au temps d'échappement i.e. : $\mu \propto \exp(eFr_c/k_BT)$; va refléter cette réduction qui sera d'une longueur caractéristique r_c . Dans le cas du désordre non-corrélé, r_c est tout simplement la distance intersites a , ce qui donne une mobilité $\mu \propto \exp(eFa/k_BT)$ dont le logarithme dépendant linéairement de F . Cependant, avec le désordre corrélé, la largeur caractéristique d'un piège est déterminé à travers une compétition entre la profondeur du piège, sa largeur, ainsi que l'effet de réduction du champ électrique. Ceci conduit à une largeur r_c dépendante du champ appliqué. Pour des corrélations spatiales décroissant comme $1/r$ on a[22]

$$r_c = a \left(\frac{\sigma^2}{2eFak_BT} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

et par suite la mobilité exhibe une dépendance en \sqrt{F} .

Une remarque très importante s'impose. La conductivité donnée dans l'Eq. (2.12) a été d'abord observé dans les cristaux ioniques (NaCl, KBr, RbI).[23] Afin d'expliquer ce comportement Frenkel a proposé en 1938 le mécanisme d'ionisation assistée par le champ électrique des porteurs négatifs. Ainsi la source de la loi PF ici est l'augmentation des porteurs de charge. En contraste à cela, dans les matériaux organiques, c'est la mobilité qui augmente en $\exp(\sqrt{F})$ et non le nombre de porteurs. Ce point est largement mal compris dans la littérature récente.

2.7 Le désordre dipolaire et CDM

Dans un polymère ou un matériau organique amorphe, le désordre structural des molécules ajouté au fait qu'elles peuvent posséder des dipôles électriques permanents, conduit les porteurs de charge à interagir avec les dipôles orientés aléatoirement. L'énergie d'un porteur de charge sur un site moléculaire est une somme des interactions de la charge avec tous les dipôles

$$U_m = - \sum_{n \neq m} \frac{e \mathbf{p}_n \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|^3}, \quad (2.14)$$

où \mathbf{r}_n est le vecteur position séparant la charge du dipôle \mathbf{p}_n , et ε_r la permittivité relative. On peut montrer[24] que dans ce cas la distribution des énergies des sites moléculaires est une Gaussienne de variance

$$\sigma = 2.35 e p / \varepsilon_0 \varepsilon_r a^2. \quad (2.15)$$

Cependant, de par leur origine Coulombienne, les énergies des sites sont corrélées sur de grandes distances. Ces corrélations varient comme l'inverse de la distance $1/r$. Dans un modèle à une dimension et pour ce type de corrélations, qu'on appellera désormais corrélations dipolaires, Dunlap et al.[21] ont pu dériver analytiquement la loi PF donné par

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 + \frac{2\sigma}{k_B T} \sqrt{\frac{eaF}{k_B T}} \right]. \quad (2.16)$$

Cependant une solution analytique du modèle du Désordre Gaussien Corrélé (CDM) à trois dimensions n'est pas disponible actuellement et on va se contenter de la formule qui permet le meilleur ajustement des résultats des simulations de Monte Carlo[25] et qui est donnée ci-dessous

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{3\sigma}{5k_B T} \right)^2 + C_0 \left(\left[\frac{\sigma}{k_B T} \right]^{3/2} - \Gamma \right) \sqrt{\frac{eaF}{\sigma}} \right], \quad (2.17)$$

avec C_0 et Γ , des constantes du "fit".

2.8 Saut élémentaire, GDM, et CDM

On va s'intéresser dans le chapitre suivant à l'influence de la formule de saut élémentaire (MA ou Polaron) sur le transport de charge dans une diode. Dans le volume d'un

matériau organique Novikov et al.[25] ont montré à la fois, l'influence des corrélations et de la formule de saut sur le comportement de la mobilité.

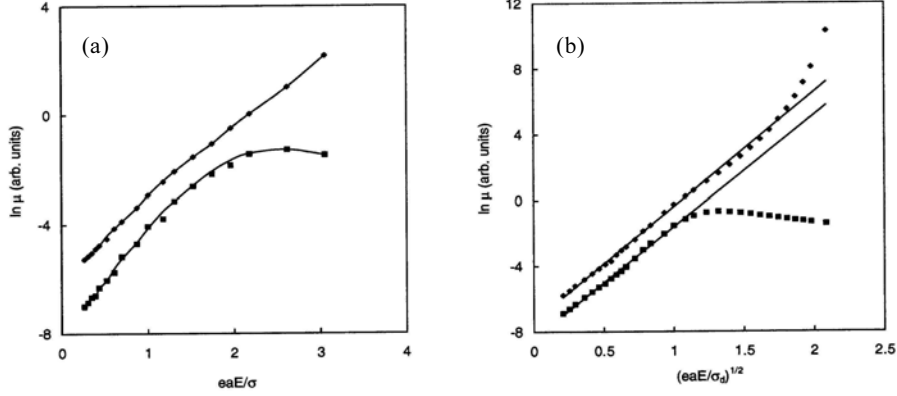


FIG. 2.7 – Mobilité en fonction du champ électrique (a) GDM avec $\sigma/k_B T = 4.17$; (b) CDM avec $\sigma/k_B T = 5.1$: Miller-Abrahams (carrés) et symétrique (losanges). (Ref. [25])

La figure 2.7 montre d'abord que le comportement $\exp(\sqrt{F})$ est mieux suivi quand les corrélations dipolaires sont prises en compte. De plus bien que les dépendances en champ prévues par les deux formules de saut : MA [Eq. (2.5)] et symétrique [Eq. (2.4)], sont complètement différentes l'une de l'autre dans le cas sans désordre [voir Eqs. (2.9)], ces même formules donnent le même comportement PF en présence de désordre. Plus précisément l'intervalle de champ où la loi Poole-Frenkel est valable couvre largement l'amplitude des champs utilisés dans les dispositifs organiques. On reportera la discussion détaillée des formules de saut au chap. 3 en relation avec les simulations de Monte Carlo.

2.9 Désordre et corrélations dans Alq₃

Comme nous l'avons dit précédemment (Chap 1), Alq₃ est parmi les matériaux organiques les plus utilisés dans la fabrication des OLEDs. C'est pour cette raison qu'on le prendra comme matériau modèle à plusieurs endroits de cette thèse. De ce qui précède on conclut que la détermination des paramètres du désordre énergétique (amplitude et corrélation entre autre) dans ce matériau revêtu une grande importance. Il faut aussi rappeler que la molécule de Alq₃ possède un dipôle permanent de 4.1 à 7.1 Debyes. On supposera

donc que ce matériau possède un désordre Gaussien avec des corrélations dipolaires.

Dans Alq_3 , les mesures expérimentales de la mobilité par temps-de-vol, méthode sur laquelle nous reviendrons au Chap. 4, ont été faites de façon complète par Malliaras et al.[26] et Naka et al.[27]. Dans la dernière référence, à la fois, les électrons et les trous ont été considérés. En ajustant les résultats de la Réf. [27] de la mobilité des électrons on trouve une amplitude de désordre $\sigma = 0.05$ eV en utilisant la formule à 1D [Eq. (2.16)] et $\sigma = 0.15$ eV en utilisant la formule à 3D [Eq. (2.17)]. La dernière donne également le même σ dans le cas des résultats expérimentaux de Malliaras et al. Cependant cette formule présente un comportement singulier pour $\sigma = 0.04$ eV (pour le paramètre d'ajustement $\Gamma = 2$). En effet pour cette valeur particulière du désordre la mobilité est indépendante du champ électrique. Cette discontinuité dans le comportement général de la mobilité est en contradiction avec l'expérience. De plus ce problème n'a jamais été mentionné dans la littérature. Malgré cela nous prendrons l'ajustement déduit de cette formule puisque nous estimons qu'elle est une bonne approximation loin de la singularité, et c'est le cas pour nous. De plus la valeur du désordre 0.15 eV est compatible avec la formule (2.15) qui tient compte de l'amplitude des dipôles permanents des molécules de Alq_3 .

Il se peut aussi que le modèle du désordre dipolaire ne décrit pas correctement Alq_3 . En effet le modèle néglige la possibilité qu'il y ait des corrélations dans l'orientation même des dipôles permanents, chose qui est tout à fait possible compte tenu de leurs interactions. Cette hypothèse a été émise entre autre pour expliquer certains aspects de l'électroluminescence de Alq_3 . [28]. Nous avons calculé la distribution des énergies dans le cas du désordre dipolaire sans corrélation des orientations des dipôles (Fig. 2.8) en utilisant l'Eq. (2.14) dans un réseau de $60 \times 60 \times 60$ sites avec des dipôles sur chaque site et des conditions au limites cycliques. On a représenté sur la Fig. 2.8 en rouge : les sites avec un signe d'énergie négatif et en bleu : ceux avec une énergie positive (la valeur moyenne des énergies des molécules est prise égale à zéro). En comparant au cas d'un désordre Gaussien non-corrélé (Fig. 2.9) on voit sur la Fig. 2.8 que l'effet des corrélations dipolaires en $1/r$ se traduit par de faibles interconnexions des deux régions bleues et rouges. Ces mêmes interconnexion sont beaucoup plus importantes si l'on tient compte des corrélations entre les orientations des dipôles (Fig. 2.10). Les orientations corrélées

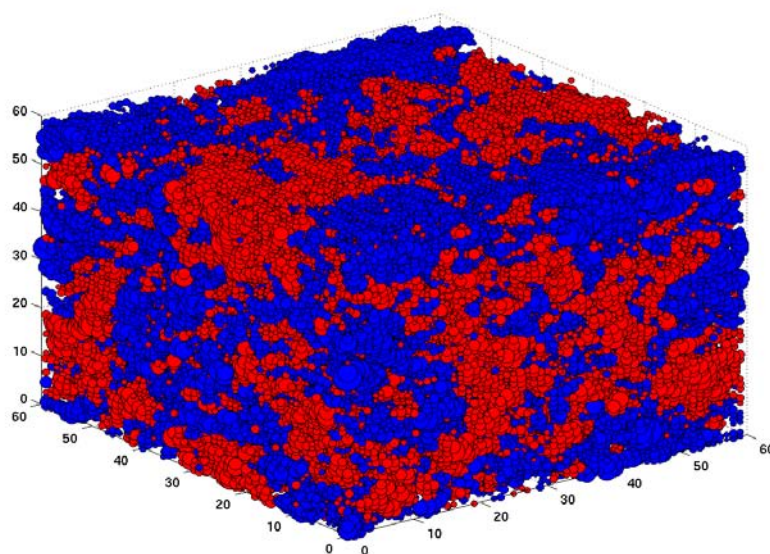


FIG. 2.8 – Désordre dipolaire sans corrélations d'orientations. $p = 4.1\text{D}$, $a = 0.8\text{nm}$, $\epsilon = 3$ (voir texte).

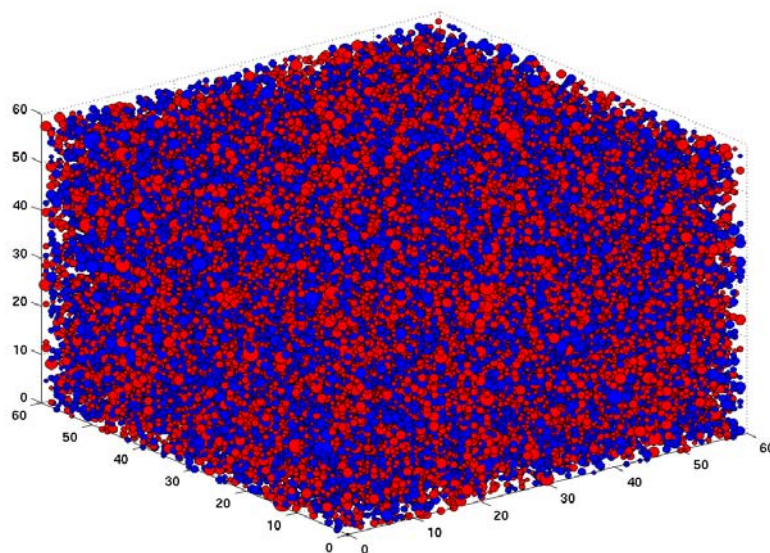


FIG. 2.9 – Désordre Gaussien non-corrélé. $\sigma = 0.074\text{ eV}$.

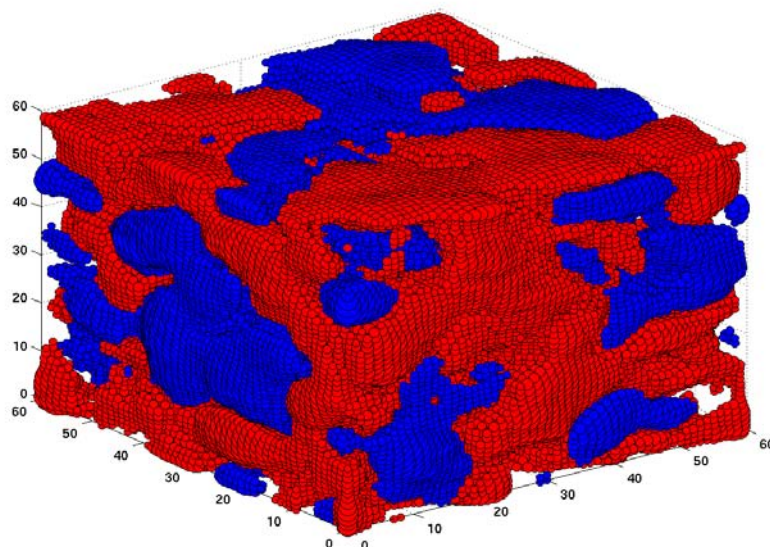


FIG. 2.10 – Désordre dipolaire avec corrélations d’orientations des dipôles sur 3 sites.

ont été calculées en prenant d’abord les orientations des dipôles initiaux \mathbf{p}_i (Sec. 2.7) et en utilisant l’équation suivante

$$\mathbf{v}_i = N \sum_j \mathbf{p}_i, \quad (2.18)$$

où \mathbf{v}_i est la nouvelle orientation du dipôle i . La somme est étendue aux sites du cube de côté $l = 6$ sites, et ayant le site i pour centre. Ici N est un facteur de normalisation. Les énergies des sites sont alors calculées comme dans la Sec. 2.7 avec les nouvelles orientations corrélées des dipôles.

Ces interconnexions sont tellement visibles au point qu’on peut distinguer une formation de domaines qui rappellent les matériaux ferroélectriques. On va voir dans le Chap. 3 que les porteurs de charge ont tendance à occuper les énergies les plus basses de la densité d’états Gaussienne [Eq. (2.10)]. Ainsi les électrons ne seront pas obligés dans le cas de la Fig. 2.10 de passer par les sites d’énergies positives et donc ils vont surtout explorer le domaine formé par les sites d’énergies négatives. Dans ce dernier domaine l’effet du désordre est bien sûr nettement moins important que dans le cas sans les corrélations d’orientations. Il est donc clair que les mesures expérimentales faites sur de tels échantillons de

Alq_3 donneront un désordre faible.

2.10 Le désordre de position

En considérant les variations des distances intermoléculaires ainsi que le couplage entre les molécules, qui souvent n'ont pas la symétrie sphérique, le paramètre de recouvrement γ dans la formule du saut élémentaire [voir Eq. (2.5)] possède lui aussi une distribution statistique. On peut choisir également ici une distribution Gaussienne des valeurs du paramètre de recouvrement entre deux sites i et j . La variance de cette distribution est liée au paramètre d'ajustement Γ dans l'Eq. (2.17). [18]

Chapitre 3

Simulation microscopique : Monte Carlo

3.1 La méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo offre des solutions approximatives à des problèmes mathématiques variés en générant, par ordinateur, des tirages statistiques. La méthode s'applique à des problèmes déterministes ainsi qu'à ceux possédant des structures probabilistes. Le nom de Monte Carlo fait référence à la ville de la principauté de Monaco célèbre par ses casinos. En effet l'élément essentiel des jeux de la chance dans ce genre d'établissement est la roulette qui n'est rien d'autre qu'un générateur de nombres aléatoires. La première utilisation de la méthode Monte Carlo dans la recherche scientifique remonte au projet Manhattan pour simuler la diffusion des neutrons dans le matériau fissile. Il semble impossible pour un ordinateur régi par des lois déterministes et conçu par l'esprit humain de générer des nombres vraiment aléatoires. Malgré cela, des algorithmes pratiques d'ordinateurs "générateurs de nombres aléatoires" sont largement utilisés. Nous ne discuterons pas davantage ce problème qui relève plutôt de la philosophie et de l'algorithmique mathématique.¹

L'un des plus simples exemples d'utilisation de la méthode de Monte Carlo consiste

¹Des témoignages amusants ont été rapporté par William Press et al. dans leur célèbre livre, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

à générer des points aléatoires sur un plan (soit deux nombres aléatoires pour chaque point). Le plan en question est un cercle de rayon R circonscrit à l'intérieur d'un carré de côté $2R$. Le rapport du nombre de points dans le cercle sur celui du carré donne le nombre $\pi/4$. C'est la méthode la plus simple et la plus efficace que je connaisse pour calculer π .

Nous avons vu au chapitre précédent que le saut des porteurs d'une molécule à l'autre obéit à des distributions de probabilité dont l'élément premier est la fréquence de saut élémentaire. Dans ce chapitre on utilisera la méthode Monte Carlo pour un échantillonnage ("sampling") du saut moléculaire probabiliste au niveau microscopique. De là on remonte aux grandeurs macroscopiques comme la mobilité et le courant dans les matériaux organiques.

3.2 Le Monte Carlo cinétique à une particule

L'utilisation des codes Monte Carlo à une particule pour l'étude de la mobilité de saut dans les matériaux organiques a été initiée par Bäessler et al. dans le cadre du GDM (Gaussian Disorder Model).[18] On se propose de suivre un porteur de charge lors de son mouvement par sauts entre les molécules d'un semiconducteur organique sous l'effet d'un champ électrique uniforme. On va utiliser, pour simplifier, la fréquence de saut de Miller-Abrahams donnée dans l'Eq. (2.5) dans le cadre du modèle du désordre Gaussien (GDM). Le matériau est considéré comme un réseau de $60 \times 60 \times 60$ sites d'énergie E_i . Sur les trois directions des conditions aux limites périodiques (cycliques) assurent une étendue virtuelle plus réaliste à l'échantillon. Le champ électrique est appliqué selon la troisième direction soit la direction z . On calcule la fréquence de saut du porteur de charge (électron) de son site initial i à un site final j compris à l'intérieur d'un cube de côté égal à 6 sites. Donc la particule peut sauter jusqu'au troisième site à partir de sa position initiale. Ainsi 342 fréquences de saut sont calculées avec

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left(-2\gamma a \frac{r_{ij}}{a}\right) \exp\left[-(E_i - E_j + |E_i - E_j|)/2k_B T\right]. \quad (3.1)$$

On divisant cette expression par la somme des fréquences de saut vers tous les 342 sites du "cube de saut" on obtient la probabilité de saut de i à j :

$$P_{ij} = \nu_{ij} / \sum_{k=1}^{342} \nu_{ik}. \quad (3.2)$$

L'inverse de la somme des fréquences n'est autre que le temps passé par la particule sur le site i avant de sauter vers un autre site qu'on appellera "le temps de séjour" :

$$t_{\text{dwell}}^i = \left(\sum_j \nu_{ij} \right)^{-1}.$$

Pour sélectionner le site choisi par la particule pour sauter, on fait appel à la procédure d'échantillonnage de Monte Carlo (MC). D'abord on prend un intervalle de longueur unité subdivisé en 342 sous-intervalle de longueurs P_{ij} . En tirant un nombre aléatoire entre 0 et 1 d'une distribution uniforme on sélectionne le site k si le nombre aléatoire est entre le point k et $k-1$ de l'intervalle ci-dessus. Ainsi sur un grand nombre de sauts de la particule le choix des sites de sauts sera en accord avec la distribution de probabilité donnée dans l'Eq. (3.2).

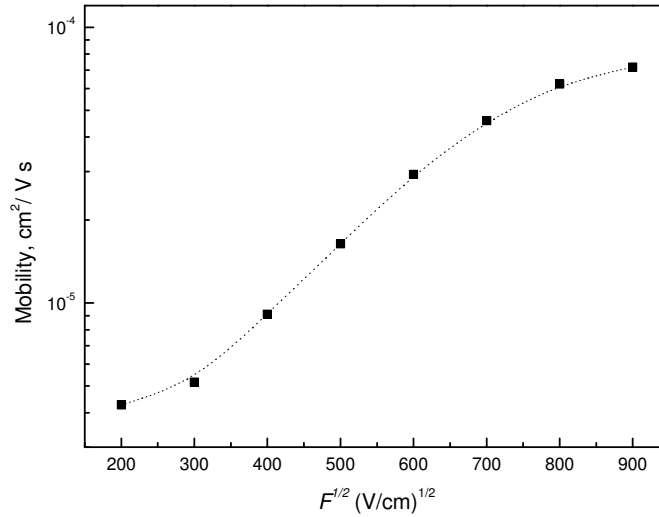


FIG. 3.1 – Mobilité de saut en fonction du champ électrique pour un désordre Gaussien corrélé. $T = 295 \text{ K}$, $\sigma = 0.075 \text{ eV}$, $a = 0.6 \text{ nm}$, $\nu_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Le désordre énergétique est pris Gaussien avec la variance σ [Eq. (2.10)] à travers un

tirage de nombres aléatoires selon une distribution Gaussienne. On considère des corrélations à portée limitée en prenant l'énergie du site i ; E_i , comme la moyenne normalisée prise sur l'ensemble des énergies des sites dans le cube de saut : $E_i = N_{\text{corr}} \sum_k E_k$, où N_{corr} est une constante de normalisation.[29] Dans ce genre de corrélations l'énergie de chaque molécule est influencée uniquement par l'ensemble des molécules avoisinantes. En temps de calcul cette procédure est beaucoup plus rapide que celle du désordre dipolaire discuté au chapitre précédent.

La mobilité est calculée à l'aide de l'expression $\mu = \langle v \rangle / F$ (définition de la mobilité) ; où F est le champ électrique appliqué et $\langle v \rangle$ la vitesse de la particule prise sur une moyenne d'ensemble. La vitesse est calculée sur un parcours de longueur, $L = 40 \times 60 a$, de l'échantillon. Le temps au bout duquel la particule parcourt toute cette longueur est la somme des temps de séjour passés sur chaque site visité par la particule durant son mouvement. La Fig. 3.5 montre que sur l'intervalle de champ électrique allant de 0.12 à 0.5 MV/cm la mobilité suit la loi de Poole-Frenkel [Eq. (2.11)] avec un paramètre $F_0 = 0.16$ MV/cm. Il va de soi qu'en absence de désordre énergétique on retrouve par cette procédure le résultat analytique donné dans l'Eq. (2.9).

3.3 Etude du transport de charge dans les diodes

Dans le chapitre d'Introduction nous avons introduit le fonctionnement d'une OLED à deux couches organiques. On se propose dans ce chapitre d'étudier, au niveau microscopique par la technique de Monte Carlo, les caractéristiques du transport de charge inhérentes à la structure de la diode organique électroluminescente. Mais d'abord intéressons nous avec plus de détails aux processus de la diode en fonctionnement. On a représenté sur la Fig. 3.2 les différents niveaux énergétiques, on prenant des valeurs numériques typiques, sans et avec champ électrique appliqué.

Le mécanisme d'injection des électrons (à partir de la cathode) et des trous (à partir de l'anode) sera traité en détail dans le Chap. 4. On se contentera ici de noter que l'injection se fait à partir du niveau de Fermi du métal vers le niveau moléculaire (LUMO ou HOMO) par effet tunnel et/ou injection thermo-diffusive. En se déplaçant dans le

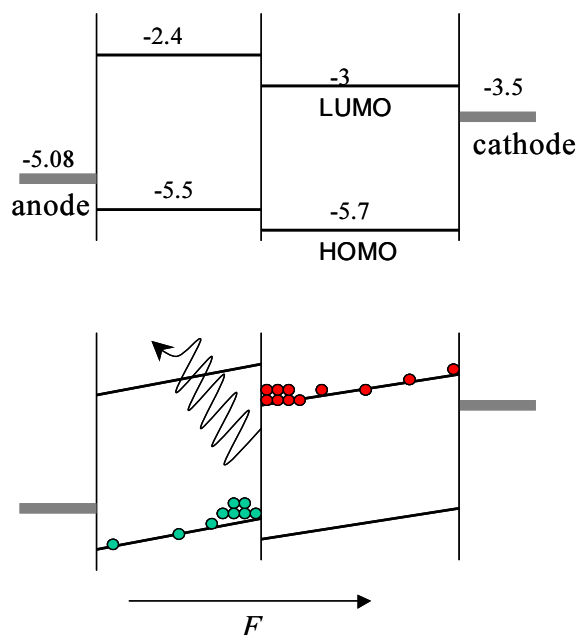


FIG. 3.2 – Schéma énergétique des niveaux moléculaires dans une OLED bipolaire. Les valeurs sont données en eV.

volume du semiconducteur sous l'effet du champ électrique appliqué, les électrons et les trous seront bloqués de part et d'autre de l'interface organique/organique (ou la jonction hétérogène). En effet la caractéristique la plus importante de cette dernière est la différence entre LUMO (et HOMO) entre les deux couches de matériaux organiques (ETM et HTM). Cette différence se manifeste souvent par une barrière d'énergie pour les électrons (trous) entrant dans le semiconducteur organique transporteur de trous (d'électrons). Ces barrières énergétiques se rencontrent très souvent dans les OLED où des structures plus compliquées sont requises comme l'introduction de couches moléculaires supplémentaires pour améliorer l'injection et l'émission de lumière. Cependant il peut arriver, comme conséquence de cette structure multicouche, que le transport de charge soit déterminé principalement non pas par les électrodes mais par la jonction organique hétérogène. Ainsi cette dernière va influencer d'une manière directe les caractéristiques électriques de la diode. La "perméabilité" de la jonction organique au flux des porteurs de charge n'est pas uniquement déterminée par les hauteurs des barrières énergétiques mais aussi par le désordre énergétique et structurel.

Un autre paramètre important lié à l'existence même de la barrière est *l'interaction Coulombienne* entre les particules accumulées à l'interface. Il faut noter que dans les semiconducteurs organiques, où les fonctions d'ondes des particules sont localisées, la nature des effets Coulombiens est très différente de celle des semiconducteurs de bandes où les fonctions d'ondes sont délocalisées.

3.4 Le Monte Carlo cinétique à plusieurs particules (*3DmpMC*)

On peut comprendre de ce qui a été dit plus haut que l'approche théorique la plus directe pour la jonction organique est l'utilisation d'un modèle numérique de Monte Carlo à 3D pour le saut de *plusieurs* particules.[30] Des code MC à plusieurs particules ont été utilisé pour étudier bon nombre de problèmes dans les matériaux organiques.[31, 32, 33] Une autre raison encore plus convaincante pour l'utilisation du MC dans les diodes organique est le fait que le nombres de porteurs de charge dans ces dernières est petit ; c'est à dire assez pour justifier un traitement particulaire. En effet à cause des effets capacitifs le nombre de charge qui peut être injecté est inférieur de quelques ordres de grandeur par rapport au nombre de molécules.

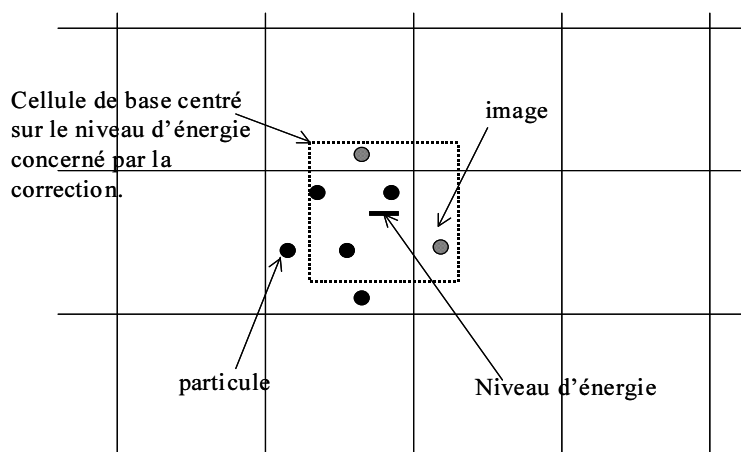


FIG. 3.3 – Conditions aux limites périodiques pour le calcul des corrections Coulombiennes.

Pour modéliser la jonction on considère donc deux réseaux cubiques (avec $200 \times 200 \times 50$ sites) placé l'un à côté de l'autre. Chacun de ces deux réseaux représente une couche de matériau organique (notés ici : couche I et II). L'épaisseur de l'échantillon du modèle (100 monocouches moléculaires) est typique des dispositifs réels. Les électrodes sont placées de part et d'autre du dispositif et imposent un champ électrique. Pour les deux directions latérales, perpendiculairement au champ électrique, on impose des conditions aux limites périodiques pour tenir compte de l'étendue du dispositif le long de ces directions.

Les porteurs de charge interagissent à travers l'interaction Coulombienne, $q_i q_j / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}$, écranté par la constante diélectrique du matériau. La "self-interaction" de l'électron n'est pas prise en compte. En particulier ceci veut dire que les énergies des deux sites impliqués dans le saut ne contiennent pas de contribution Coulombienne de la part de la particule. Cependant, ces mêmes niveaux d'énergie subissent un décalage énergétique dû à l'interaction avec toutes les autres particules restantes. Dans le cas des conditions aux limites périodiques le calcul des interactions Coulombiennes est limité aux particules contenues dans la cellule de base centrée autour du site concerné par la correction d'énergie et de côté égal à 200 sites (Fig. 3.3).

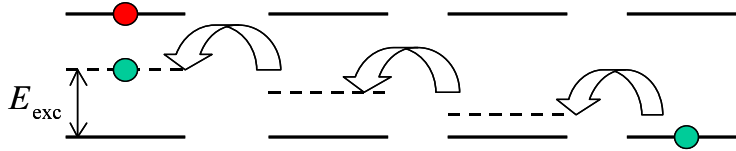


FIG. 3.4 – Décalage des niveaux moléculaires par l'interaction Coulombienne et l'énergie de liaison de l'exciton : mécanisme de recombinaison.

Compte tenue des états localisés et de la grande répulsion Coulombienne il n'est pas possible d'admettre plus d'une charge sur la molécule. Ainsi, dans la simulation, chaque site ne peut être occupé que par un seul électron ou un seul trou. Le cas où le même site est occupé par un électron et un trou à la fois fait intervenir la recombinaison. Dans cette situation les deux charges sont retirées du système qui enregistre alors un événement de recombinaison électron-trou. Pour que cette recombinaison soit énergétiquement favorable le HOMO (LUMO) du site occupé par le trou (électron) est décalé par la valeur de l'énergie

de liaison de l'exciton E_{exc} . [34] Cette valeur doit être plus grande que l'énergie d'attraction maximale électron-trou : $E_{\text{exc}} > e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r a$. La Figure 3.4 montre les décalages d'énergie successifs quand deux charges de signe opposé se rapprochent l'une de l'autre.

L'algorithme de Monte Carlo à plusieurs particules peut-être décrit comme suit. En principe on suit plusieurs particules en même temps. Comme le système évolue à travers des sauts entre molécules, à chaque étape on a à choisir d'abord la particule qui exécute le saut suivant. Pour cela on utilise le temps de séjour introduit précédemment. Ainsi la particule qui saute est celle qui possède le temps de séjour le plus petit. Ensuite on choisit le site de saut par la même procédure que celle décrite dans la section 3.2. Le pas de temps dans l'algorithme n'est rien d'autre que le temps de séjour de la particule concernée par le saut. Plus précisément l'algorithme est comme suit :

1. Soit t le temps absolu de la simulation et t_i le temps "privé" de la particule i . Ce dernier est initialisé à zéro lorsque la particule arrive pour la première fois au site i , et avance quand la particule ne saute pas. Donc initialement $t_i = 0$ pour toutes les N particules dans le système.
2. Calculer le décalage des énergies des sites se trouvant dans le cube de saut ($Nb \times Nb \times Nb$) autour de chaque particule. Chacune de ces corrections est déterminée par le champ électrique appliqué ainsi que par les potentiels Coulombiens de toutes les particules présentes dans le système.
3. Calculer la probabilité de saut vers chaque site du cube de saut.
4. Déduire le temps de séjour t_{dwell}^i pour tous les sites occupés.
5. La particule k sera sélectionnée pour le saut, si la différence : $(t_{\text{dwell}}^i - t_i)$ est la plus petite parmi celles des autres particules.
6. Suivant la distribution des probabilités des sauts de la particule k , choisir, par génération de nombre aléatoire, le site de saut j . La particule est alors déplacé du site k au site j .

$$7. \text{ Mettre à jour les temps : } \begin{cases} t = t + (t_{\text{dwell}}^k - t_k) \\ t_j = 0 \\ t_i = t_i + (t_{\text{dwell}}^k - t_k), \text{ pour les sites occupés, } i \neq j \end{cases}$$

8. Si $(t_{\text{dwell}}^k - t_k) < 0$, on avance la particule de k à j alors que les temps seront mis à jour comme suit :

$$\begin{cases} t_j = 0 \\ t, t_i \text{ inchangés, pour les sites occupés } i \neq j \end{cases}$$

La nouvelle configuration des particules est alors utilisée pour continuer la simulations en répétant les étapes ci-dessus à partir de l'étape 2. Les paramètres ν_0 , et γ sont les mêmes à travers tout le système.

Nous avons aussi utilisé une autre version de cet algorithme où le pas de temps de la simulation Δt est calculé en normalisant la probabilité de saut de toutes les particules : $\sum_{i=1}^N P_i \Delta t = 1$, avec $P_i = \sum_j \nu_{ij}$. L'échantillonnage des probabilités P_i permet donc de sélectionner la particule pour un saut. L'algorithme se développe suivant le schema précédent, à l'exception des temps privés qui ne sont pas nécessaires dans cette version. Nous avons vérifié que les deux versions de l'algorithme donnent des résultats similaires.

Du moment qu'on s'intéresse à l'interface organique loin des électrodes, les détails exacts du mécanisme d'injection de charges n'est pas vraiment important. Ce qui est important c'est plutôt un mécanisme qui assure un flux de charge stationnaire en direction de l'interface. Le plus simple est de remplacer les particules qui subissent une annihilation par recombinaison et celles qui sortent de l'électrode opposée : trous (électrons) sortant par la cathode (anode). Le nombre de porteurs est ainsi constant durant le temps de simulation et est fixé par la capacité du système. Les simulations commencent par une distribution aléatoire de charges. Un état instantané de toutes les variables qu'on veut calculer est enregistré après 50 sauts de la particule la plus rapide (en d'autres termes la période est déterminée par le temps durant lequel au moins une particule effectue 50 sauts). L'état stationnaire est atteint au bout de 14 périodes approximativement. Les valeurs moyennes des variables sont alors calculées sur quelques dizaines de périodes après cet état stationnaire. De cette façon on a obtenu d'assez bonnes statistiques à des temps de calcul raisonnables.[30]

Nous avons implémenté cet algorithme Monte Carlo sur des machines parallèles [janus (DIT-EPFL) et pléiades (EPFL)] où chaque nœud prend à son compte un ensemble de particules. L'information requise pour le calcul des interactions Coulombiennes ainsi que

les probabilités de sauts est échangé entre les nœuds en utilisant les appels de la librairie MPI (Message Passing Interface).

3.5 Résultats des simulations pour la diode homopolaire

On va d'abord s'intéresser au problème le plus simple celui de la diode à une seule espèce de charge : diode homopolaire. Par la suite il va apparaître que même avec cette simplification le problème de l'interface organique en présence de désordre énergétique recèle une multitude de processus physiques qu'il est plus sûr d'étudier par étapes.

3.5.1 Effet du désordre sur le courant à travers la jonction

Le premier résultat important de notre simulation MC pour la diode homopolaire est donné en Fig. 3.5. Le courant est donné pour un système avec un désordre corrélé ou non, et avec ou sans interaction Coulombienne. La figure contraste aussi le cas où le désordre est confiné dans la couche I ainsi que le cas plus réaliste où les deux couches sont désordonnées (Fig. 3.6).² Les corrélations énergétiques sont celles décrites dans la Section 3.2. La barrière énergétique à l'interface est fixée à $\Delta = 0.15$ eV, une valeur proche des barrières pour les trous dans les interfaces comme CuPc/ α NPD ou Alq₃/ α NPD. La direction du champ électrique est de la couche I vers la couche II et les porteurs de charge considérés sont des trous.

La figure montre la dépendance générale de la perméabilité de la barrière lorsque le désordre augmente. Le seul cas où le courant augmente avec le désordre est celui avec la couche II désordonnée et la couche I maintenue ordonnée (Fig. 3.6). Cette augmentation du courant est due aux sites de la couche II situés dans la queue de la distribution énergétique : la barrière est localement diminuée. Comme le courant dépend exponentiellement de la hauteur de la barrière, la contribution de ces sites, même s'ils sont peu nombreux,

²Quand les deux couches I et II sont désordonnées, on prendra la même variance σ pour les densités d'états, g_I et g_{II} .

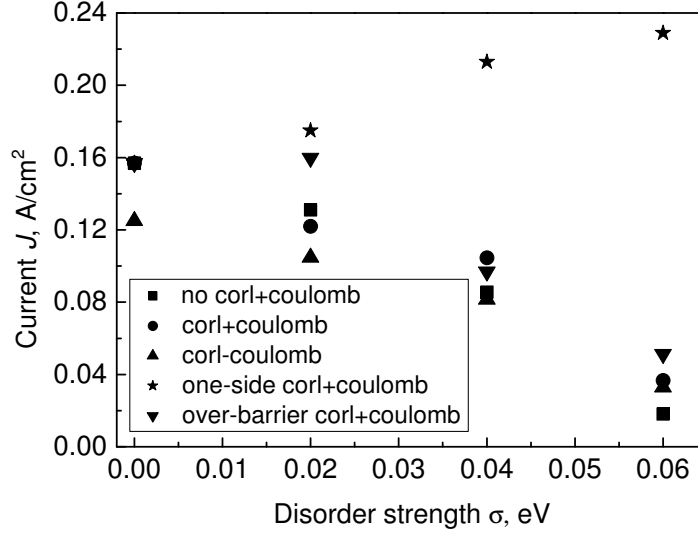


FIG. 3.5 – Le courant à travers la jonction hétérogène en fonction de l’amplitude du désordre. Les cas suivants sont considérés : *no corl+Coulomb* : désordre non-corrélé avec interactions Coulombiennes ; *corl+Coulomb* : désordre corrélé dans chaque couches séparément plus interactions Coulombiennes ; *corl-Coulomb* : désordre corrélé dans chaque couches séparément sans interactions Coulombiennes ; *one-side corl+Coulomb* : désordre présent uniquement dans la deuxième couche avec interactions Coulombiennes ; *over-barrier correlated +Coulomb* : corrélations énergétiques étendues de part et d’autre de l’interface hétérogène plus interactions Coulombiennes. Le nombre de particules dans le système ($200 \times 200 \times 100$ sites) est toujours 140. La hauteur de la barrière est 0.15 eV. Le champ électrique est de 0.5 MV/cm.

l’emporte sur celle des sites où cette même barrière est augmentée.

Pour les autres cas où le désordre est présent sur chaque couche la diminution du courant est le comportement prépondérant. Comme on va le voir en détails plus tard, et comme il a été remarqué dans la Ref. [35], les particules ont tendance à se thermaliser dans les états d’énergie en dessous de la valeur moyenne, augmentant ainsi la barrière effective de la jonction hétérogène (Fig. 3.6). Les interactions Coulombiennes ne font qu’augmenter le courant puisqu’elles augmentent le champ électrique inter-facial. Cependant, leur effet

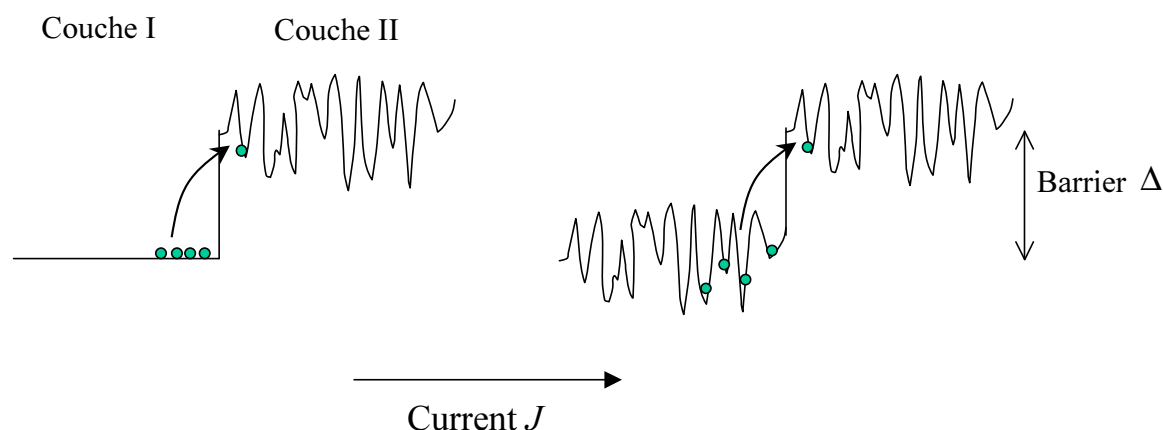


FIG. 3.6 – Désordre énergétique uniquement dans la deuxième couche organique (à gauche) et dans les deux couches (à droite). Dans le dernier cas les porteurs de charge ont tendance à s'équilibrer dans les états en dessous de l'énergie moyenne.

n'est pas aussi important comme le laissent croire les modèles à une dimension comme on va le voir dans la prochaine section. De la même figure on peut aussi remarquer que les corrélations qui aident plus la traversée de la barrière sont celles qui s'étalent sur les deux matériaux organiques ("over-barrier" correlations). Dans ce cas les énergies des molécules du premier matériau organique sont corrélées, malgré la différence en valeur moyenne, à celles des molécules du second matériau. Cette situation peut très-bien avoir lieu quand les molécules des matériaux organiques utilisés pour la fabrication de la diode possèdent des moments dipolaires permanents.

3.5.2 L'effet des interactions Coulombiennes

Interactions Coulombiennes à longue-portée

L'effet de ces interactions peut être observé dans notre simulation en augmentant le nombre de particules dans le système. La figure 3.7 donne le courant en fonction du nombre de particules pour une amplitude de désordre et une barrière fixes. Le courant augmente plus rapidement quand les interactions Coulombiennes sont prises en compte. Comme on peut s'y attendre cet effet n'est pas observable lorsque le nombre de particules

est petit. Essayons à présent d'avoir une estimation de l'effet du champ électrique interfacial sur la diminution de la barrière énergétique. En supposant que la densité de charges est répartie uniformément sur la monocouche près de la jonction, on a pour cette densité surfacique (planaire) : $\rho_S = qN_s/a^2$, où N_s est le nombre moyen de particules par molécule (la section de coupe transversale d'une molécule est identifiée à la section de la maille du réseau, a^2). Le champ électrique produit par cette distribution est alors $F_{\text{hom}} = \rho_S/2\varepsilon_0\varepsilon_r$. La barrière énergétique est réduite par la chute de potentiel due à ce champ par une valeur de : $F_{\text{hom}}qa$.

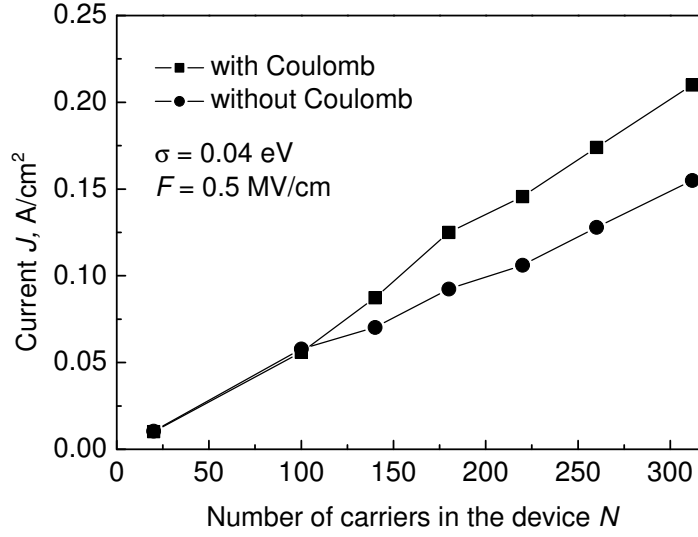


FIG. 3.7 – La dépendance du courant en fonction du nombre de particules dans le système. Les carrés représentent les résultats avec interactions Coulombiennes. Les cercles sont pour le cas sans interactions Coulombiennes (mais avec la répulsion à courte-portée, toujours présente). $F = 0.5$ MV/cm, $\Delta = 0.15$ eV.

Au delà de cette approche continue, et pour être plus exact, les porteurs de charge sont localisés sur les molécules occupées et forment donc un réseau sur la monocouche près de l'interface. On peut supposer que ce réseau est régulier et du coup la séparation entre charges est donnée en moyenne par $d \sim \sqrt{1/N_s}$. L'approximation continue n'est valable qu'à des distances à l'interface vérifiant $\delta x \gg d$. Pour la charge se trouvant près de la

barrière la distance qui la sépare de l'interface est $\delta x \sim a$. Or, dans les diodes en général, la densité de charges interfaciale est assez faible pour qu'on ait $a \ll d$. Donc l'approximation continue n'est pas valable et les effets discrets des charge accumulées près de l'interface doivent être pris en compte. Comparons alors le champ électrique d'une distribution de charge discrète sur un réseau régulier, F_{eff} , et le champ électrique d'un plan uniformément chargé dans l'approximation continue, F_{hom} , pour une densité moyenne de charges donnée. Ce champ est celui utilisé dans les modèles 1D discutés dans le Chap. 4. La courbe sur la Fig. 3.8 montre bien que le champ électrique F_{eff} (effectif pour la réduction de la barrière à l'interface) pour une densité de charges fixée et beaucoup plus faible que le champ électrique d'un plan chargé avec la même densité de charges.

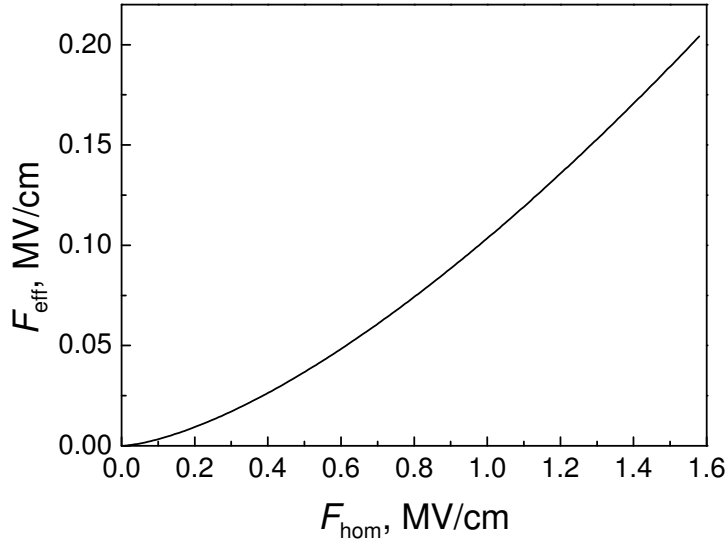


FIG. 3.8 – Le champ électrique effectif à la jonction homopolaire produit par les charges accumulées en fonction du champ électrique produit par un plan uniformément chargé. Chaque point de la courbe correspond à une densité de charges moyenne fixe.

Pour illustrer cette discussion on considère le cas de la Fig. 3.5. Les particules s'accumulent près de l'interface comme montré en Fig. 3.9. La densité de charge $N_s \simeq 0.002$, et le champ électrique dans l'approximation continue est $F_{\text{hom}} = 0.25$ MV/cm (avec $\varepsilon = 3.5$).

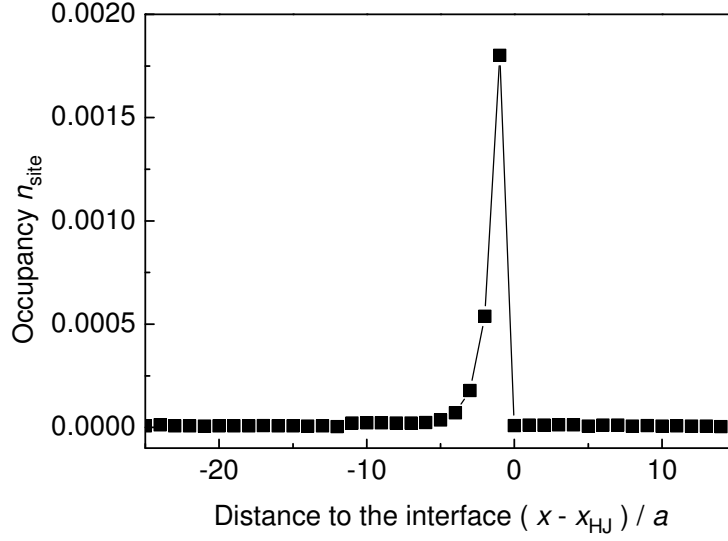


FIG. 3.9 – Occupation moyenne des sites moléculaires en fonction de la position par rapport au plan de la jonction (la première monocouche de la deuxième couche organique est positionnée en -1). La densité qui décroît exponentiellement est beaucoup plus élevée près de l'interface qu'à l'intérieur du volume de la couche. $\sigma = 0.04$ eV, $a = 0.6$ nm, $F = 0.5$ MV/cm, $N = 140$.

Avec un champ aussi grand la réduction de la barrière est 0.015 eV, soit une augmentation du courant de la diode de $[\exp(0.015/k_B T)]$ 80%. Cette valeur est beaucoup plus importante que ce qui est constaté sur la Fig. 3.5. D'un autre côté en tenant compte de la nature discrète de la densité de charge inter-faciale on se rend compte facilement que le champ électrique est approximativement 20 fois plus faible et que l'augmentation du courant est uniquement de quelques pour cents (3%) en accord avec les résultats de la simulation MC. Pour un nombre de particules et un champ appliqué plus importants l'augmentation de la densité de charge inter-faciale est plus importante est l'augmentation du courant peut atteindre 20% comme montré dans d'autres résultats de la simulations en Fig. 3.10.

Pour résumer, on remarquera donc que le calcul continu à une dimension des effets Coulombiens à l'interface organique surestime de plus d'un ordre de grandeur le champ électrique inter-facial et par la même occasion le courant à travers la diode.

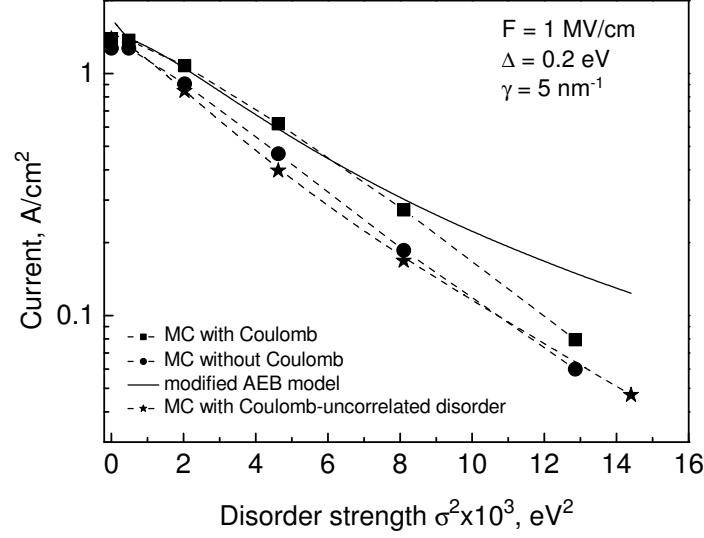


FIG. 3.10 – Courant de la diode en fonction de l'intensité du désordre. Carrés : résultats MC avec interactions Coulombiennes et désordre corrélé ; cercles : résultats MC sans interactions Coulombiennes et avec désordre corrélé ; étoiles : résultats MC avec interactions Coulombiennes et désordre non-corrélé ; trait plein : modèle analytique AEB modifié. $\Delta = 0.2$ eV, $F = 1$ MV/cm, $N = 200$.

Répulsion Coulombienne à courte-portée

Comme discuté précédemment, la répulsion Coulombienne à courte-portée empêche que les sites moléculaires soient doublement occupés par deux charges de même signe. Cette interaction est toujours présente dans notre model *3DmpMC* (3D multiparticle Monte Carlo) et donc son effet ne peut être distingué (isolé) dans la simulation. Par contre il est tout à fait possible d'estimer l'importance des répulsions à courtes-portée en considérant la distribution des énergies des particules près de l'interface. En effet les particules en étant bloquées à cause de la barrière de potentiel effectuent beaucoup plus de sauts latéralement (dans les quelques monocouches près de la jonction) que dans la direction du champ. Ainsi durant le temps de simulation on peut supposer qu'elles atteignent le quasi-équilibre thermique.

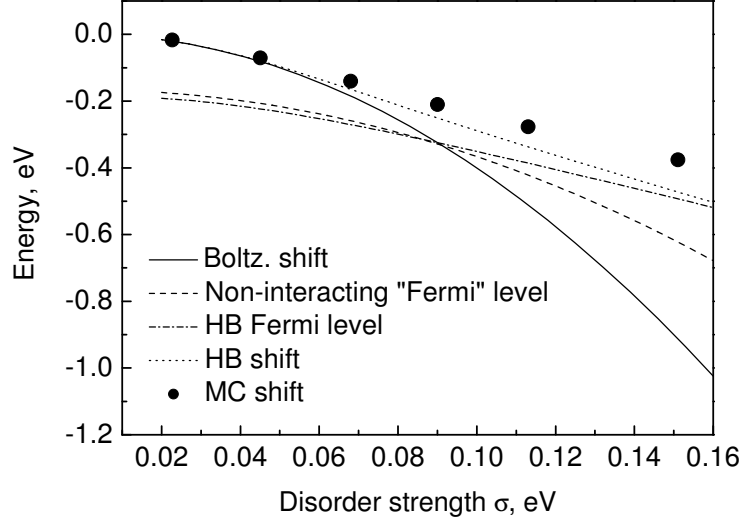


FIG. 3.11 – Le décalage d'énergie par rapport au centre de la densité d'états dû à la thermalisation dans les trois monocouches près de l'interface; en fonction du désordre. *Boltz. Shift* : particules sans interaction suivant la statistique de Boltzmann; *HB shift* : interaction de sphères dures (Hard Ball) excluant la double occupation des sites; cercles : résultats de la simulation MC pour le niveau moyen d'équilibre. L'occupation des sites moléculaires est 2×10^{-3} . Les niveaux de Fermi correspondants aux deux statistiques sont aussi montrés.

Notons d'abord que pour le cas classique des particules sans interactions dans une densité d'état Gaussienne le niveau d'énergie moyen de leur distribution est donné dans l'approximation de Boltzmann par

$$E_{av} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} g_I(E) \exp(-E/k_B T + \mu_{NI}/k_B T) E dE}{\int_{-\infty}^{\infty} g_I(E) \exp(-E/k_B T + \mu_{NI}/k_B T) dE} = -\frac{\sigma^2}{k_B T} \quad (3.3)$$

où $g_I(E)$ est la densité d'état [Eq. (2.10)] dans la couche I, et μ_{NI} le potentiel chimique des particules sans interactions. Ici le niveaux moléculaire moyen (LUMO ou HOMO) ou centre de la densité d'états est zero. Donc le niveau d'énergie moyen des particules en quasi-équilibre est décalé de $\sigma^2/k_B T$ en dessous du centre de la densité d'états. Comme on a noté précédemment c'est ce décalage qui augmente la barrière effective à l'injection

et donc réduit le courant à mesure que le désordre augmente (Fig. 3.5). Cependant dans les semiconducteurs organiques l'approximation classique de Boltzmann n'est pas toujours justifiée. En effet il a été montré récemment que pour les densités de charges qui caractérisent les interfaces dans les diodes organiques et au delà d'une certaine amplitude du désordre énergétique, la théorie de Boltzmann cesse d'être valable au profit de celle de Fermi-Dirac.[36] Pour un semiconducteur organique aux états localisés et du fait de l'intense répulsion Coulombienne la double occupation des statistiques de Fermi-Dirac est exclue et ce sont les statistiques des sphères dures (HB : hard balls) qui devront être utilisées.[30] La distribution HB qui est donnée par

$$f_{HB}(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp[(E - \mu_{HB}) / k_B T]}, \quad (3.4)$$

diffère de la distribution de Fermi-Dirac par le facteur $\frac{1}{2}$ devant l'exponentielle. Cette distribution est aussi utilisée pour décrire les états localisés des dopants dans les semiconducteurs conventionnels.[37] La Fig. 3.11 rassemble les résultats du calcul des niveaux d'énergie à l'équilibre pour la distribution de Boltzmann et la distribution HB, en fonction de l'intensité du désordre énergétique Gaussien. On peut voir que pour un désordre modéré $\sigma = 0.06$ eV, comme celui de la Fig. 3.5, l'effet HB est parfaitement négligeable et n'aura aucune influence sur le courant. Par contre pour un désordre important ($\sigma > 0.06$ eV), comme celui de la Fig. 3.10, la différence entre les barrières effectives dans le cas Boltzmann et HB peut être très importante (0.2 eV pour $\sigma = 0.12$ eV) et par conséquent on s'attendra à une variation de trois ordres de grandeur dans la valeur du courant.

La thermalisation obtenue par la simulation MC est aussi montré sur la Fig. 3.11 à travers le niveau d'énergie moyen des particules. Dans le régime du désordre très élevé ($\sigma > 0.12$ eV) les résultats du Monte Carlo commencent à s'écarter des résultats analytiques de la distribution HB. Techniquement parlant, la raison est la limitation dans le nombre d'états dans la queue de la densité d'états disponibles pour la simulation MC. Par exemple, pour un dispositif avec une coupe transversale de 200×200 sites (égal au nombre des sites par monocouche) et 200 particules dans le dispositif, le nombre de sites dans les trois monocouches de la couche I possédant une énergie en dessous du niveau moyen des particules est 212 pour un désordre de 0.12 eV. Ce nombre tombe à 78 sites pour un

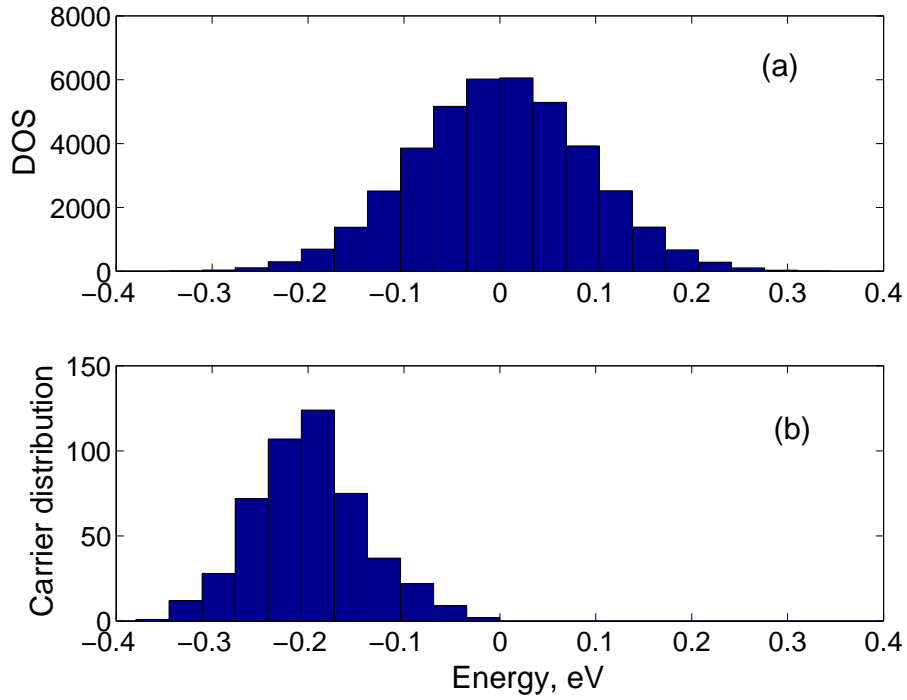


FIG. 3.12 – (a) Densité des états dans la monocouche près de l’interface avec $\sigma = 0.09$ eV ; (b) distribution des énergies des particules dans la monocouche obtenue par les simulations MC.

désordre de $\sigma = 0.14$ eV. D’où en simulation MC plus le désordre augmente plus on dispose de moins de sites autour du niveau d’énergie à l’équilibre. Ainsi pour explorer le régime du désordre énergétique très élevé avec la méthode de Monte Carlo on a besoin d’augmenter la taille du réseau et le nombre de particules pour réduire les erreurs statistiques.

La thermalisation des particules dans la DOS est illustrée dans la Fig. 3.12 où on peut distinguer clairement le décalage du centre de la distribution des porteurs par rapport au centre de la densité d’états. Pour l’intensité du désordre utilisé ($\sigma = 0.09$ eV) ce décalage est de 0.21 eV en accord avec la statistique HB. Nous avons aussi remarqué que la thermalisation n’est pratiquement pas affectée par les interactions Coulombiennes à longue-portée.

3.5.3 Rapport des taux de sauts vers l'avant et vers l'arrière de la barrière

Lorsque le porteur de charge passe de la couche I à la couche II en traversant la barrière d'énergie il peut soit continuer dans la couche II soit revenir vers son site de départ dans la couche I. Il se peut donc qu'un porteur effectue un nombre considérable de va et vient avant de franchir définitivement la barrière. Cet effet fut remarqué pour la première fois par Arkhipov et al.[35] et est à l'origine d'un modèle analytique de la jonction hétérogène qu'on va discuter en détails dans la Sec. 3.6. Notons par f les sauts vers l'avant (forward) de la barrière et b les sauts vers l'arrière (backward). Le courant à travers la jonction est alors proportionnel à $(f - b)$, tandis que le rapport b/f caractérise d'une certaine façon la perméabilité de la barrière.

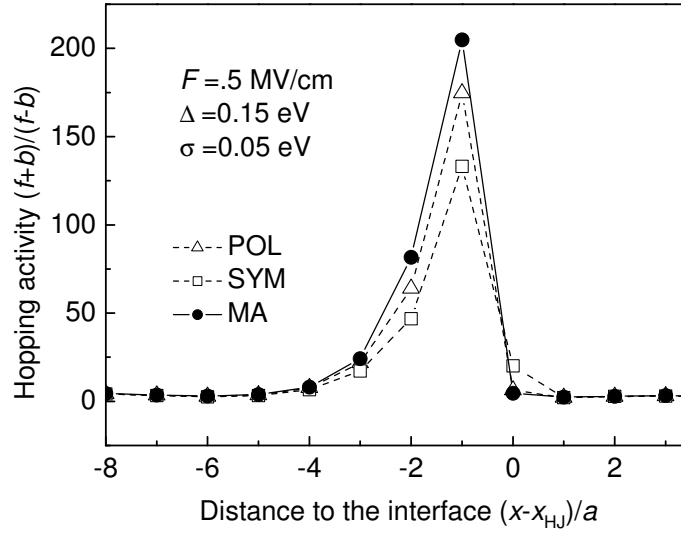


FIG. 3.13 – Résultats de la simulation Equation Maître (ME) de l'activité de saut à travers la jonction. MA : saut de Miller-Abrahams ; POL : saut du petit polaron ; SYM : saut symétrique.

À travers le transport de charges par sauts les molécules se chargent et se déchargent. La fréquence d'un tel processus peut avoir des conséquences directes sur la stabilité de la

molécule. Il a été montré par exemple que Alq_3^+ (la molécule avec un trou excédentaire) se dégrade rapidement accélérant ainsi le vieillissement des diodes.[38] Le rapport b/f , qui contrôle la fréquence de charge et de décharge des molécules situées près de l'interface, peut aider donc à quantifier les processus de vieillissement au niveau microscopique. Il est aussi bien connu que le taux de vieillissement dans les OLED est proportionnel au courant de fonctionnement.[39] Cette règle aussi appelée "Coulomb aging rule", suggère que le saut entre molécules, qui est le moyen de transport de charge, est lié à la dégradation. Cependant, tandis que le courant est constant à travers tout le dispositif, le taux de saut est variable. Il est facile de s'en rendre compte en remarquant que le taux total de saut est proportionnel à $(f + b)$, alors que le courant est proportionnel à la différence $(f - b)$. Nous définissons l'activité de saut par $(f + b) / (f - b) = (1 + b/f) / (1 - b/f)$ qui va dépendre de la position surtout en présence de la jonction hétérogène. Cette variable est donc proportionnelle à la fréquence de charge et de décharge des molécules pour un courant donné. Ainsi en absence de sauts en arrière ($b = 0$) l'activité de saut prend sa valeur minimale qui est égale à 1. La Fig. 3.13 obtenue avec des calculs d'Equation Maître (ME)[30] montre bien la variation de l'activité de saut à travers la diode. Comme on peut s'y attendre l'activité de saut est quelques ordres de grandeur plus importante dans les premières monocouches près de la jonction où les sauts en arrière sont importants.

En comptant les sauts vers l'avant et vers l'arrière de la jonction dans les simulations Monte Carlo on peut déterminer le rapport b/f dont le résultat est reporté sur la Fig. 3.14. La remarque générale est qu'on a plus de sauts vers l'arrière de la barrière lorsque le désordre énergétique augmente. Les corrélations diminuent le nombre des sauts vers l'arrière puisqu'elles facilitent le saut de la charge dans la profondeur de la couche II. L'interaction Coulombienne en augmentant le champ électrique inter-facial diminue le rapport b/f . Ceci n'est pas visible sur la figure précédente mais nettement mieux résolu sur la Fig. 3.15 dans le cas de champ électrique et de désordre plus élevés. On note aussi le nombre de plus en plus important des sauts de retour pour les valeurs élevées du désordre. En effet pour $\sigma = 0.12$ eV sur dix sauts vers l'avant de la barrière neuf sauts font revenir la charge à la couche de départ.

Dans le cas ordonné (sans désordre énergétique) sans interactions Coulombiennes et

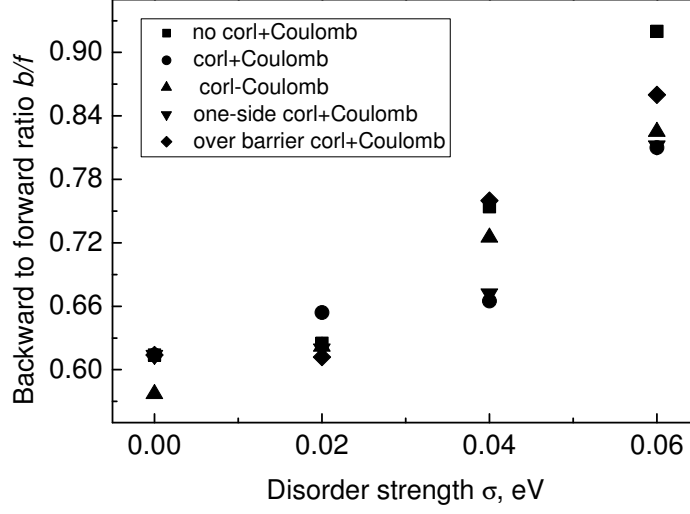


FIG. 3.14 – Variation du rapport des sauts vers l’avant et vers l’arrière de la barrière en fonction du désordre pour les mêmes paramètres que la Fig. 3.5

en se limitant au sauts entre premiers voisins il est possible d’obtenir une expression analytique pour le rapport b/f . En supposant que $\Delta > Fqa$ on obtient pour le saut de Miller-Abrahams (MA)

$$(b/f)_{MA} = \frac{1}{2 - \exp(-Fqa/k_B T)}. \quad (3.5)$$

Pour les paramètres des Figs. 3.14, 3.15 ce rapport vaut 0.59, 0.52 respectivement en accord avec les résultats MC.[30]

3.5.4 L’effet de la forme de la loi de saut

Une question importante qui revient souvent dans l’étude de la conduction par saut concerne les effets qualitatifs de la loi de saut. On va montrer dans cette section que pour des paramètres réalistes les différentes lois de saut donnent le même comportement qualitatif. La Fig. 3.16, obtenue par le calcul de l’Equation Maître, [30] donne le courant à travers la jonction hétérogène en fonction de la hauteur de la barrière Δ , pour un désordre fixe. Les lois de saut utilisées sont celles décrites au chapitre précédent (MA : Miller-Abrahams ;

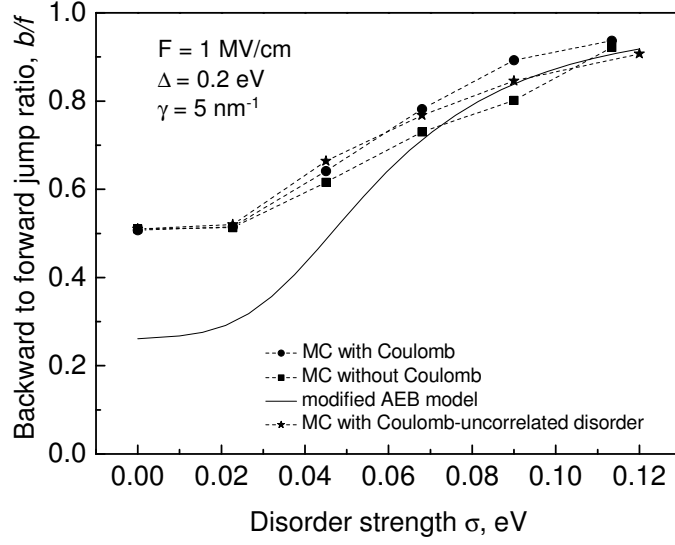


FIG. 3.15 – Variation du rapport des sauts vers l'avant et vers l'arrière de la barrière en fonction du désordre pour les mêmes paramètres que la Fig. 3.10

SYM : saut symétrique; POL : saut du petit polaron) et qu'on réécrit ici

$$\nu_{ij}^{\text{MA}} = \nu_{nn} \exp \left(-\frac{E_i - E_j + |E_i - E_j|}{2k_B T} \right), \quad (3.6)$$

$$\nu_{ij}^{\text{SYM}} = \nu_{nn} \exp \left(-\frac{E_i - E_j}{2k_B T} \right), \quad (3.7)$$

$$\nu_{ij}^{\text{POL}} = \nu_{nn} \exp \left[-\frac{E_i - E_j}{2k_B T} - \frac{(E_i - E_j)^2}{8k_B T E_b} \right]. \quad (3.8)$$

La loi symétrique (SYM) est obtenue de la loi du saut du petit polaron (POL) pour E_b grand. Pour simplifier la comparaison, le pré-facteur de la fréquence de saut ν_{nn} est choisi le même pour les trois lois de saut. Ce pré-facteur dépend de E_b dans le cas du saut du petit polaron de telle façon qu'on s'attendra à une fréquence de saut plus faible quant E_b augmente. En effet, en prenant la même fréquence d'essai pour les trois lois, on tiendra compte uniquement des effets non triviaux de l'énergie de liaison du polaron E_b sur le courant de la jonction.

On voit sur la Fig. 3.16 que les trois lois de saut MA, SYM et POL donnent qualitativement des courants similaires quoique le terme d'énergie de liaison du polaron réduit

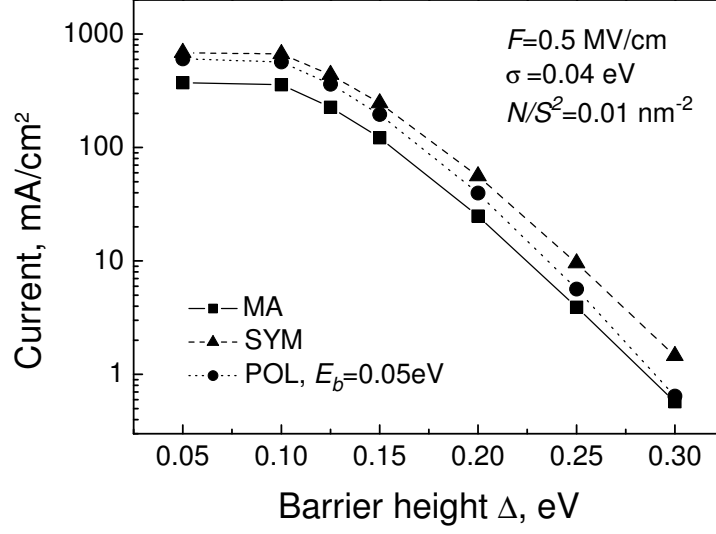


FIG. 3.16 – Le courant de la jonction en fonction de la hauteur de la barrière pour les trois lois de saut.

plus le courant quand Δ augmente. Nous utilisons pour E_b la valeur 0.05 eV bien que les valeurs généralement acceptées dans la littérature se situent entre 0.1 et 0.5 eV. En effet les changements notables entre POL et SYM ne sont attendus que pour les grandes énergies de liaison du polaron. Par exemple, la courbe de courant pour $E_b = 0.3$ eV ne se distingue pas de celle du cas symétrique.

Pour un désordre nul, sans interactions Coulombiennes et en se limitant aux sauts entre premiers voisins on peut dériver une expression pour le rapport des courants dans les cas POL et SYM. Supposons que la densité de charge est n_1 sur la dernière monocouche de I et n_2 sur la première monocouche de II. Ainsi pour le cas POL on a pour le taux de sauts vers l'avant de la barrière

$$f = n_1 \nu_{nn} \exp \left[-\frac{\Delta - Fqa}{2k_B T} - \frac{(\Delta - Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right], \quad (3.9)$$

et pour le taux de saut vers l'arrière

$$b = n_2 \nu_{nn} \exp \left[\frac{\Delta - Fqa}{2k_B T} - \frac{(\Delta - Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right]. \quad (3.10)$$

Dans la couche II le courant est donné par

$$J = n_2 \nu_{nn} \exp \left[-\frac{(Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right] \left[\exp \left(\frac{Fqa}{2k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{Fqa}{2k_B T} \right) \right], \quad (3.11)$$

En utilisant le fait que $J = f - b$ on arrive à l'expression suivante du rapport b/f dans le cas du saut du polaron

$$\left(\frac{b}{f} \right)_{\text{POL}} = \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\Delta}{2k_B T} + \frac{(\Delta - Fqa)^2}{8E_b k_B T} - \frac{(Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right] \left[\exp \left(\frac{Fqa}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (3.12)$$

La même procédure dans le cas du saut symétrique donne

$$\left(\frac{b}{f} \right)_{\text{SYM}} = \left\{ 1 + \exp \left[-\frac{\Delta}{2k_B T} \right] \left[\exp \left(\frac{Fqa}{k_B T} \right) - 1 \right] \right\}^{-1}. \quad (3.13)$$

Le rapport entre les courants est alors

$$r = \frac{J_{\text{SYM}}}{J_{\text{POL}}} = \exp \left[\frac{(\Delta - Fqa)^2}{8E_b k_B T} \right] \frac{1 - (b/f)_{\text{SYM}}}{1 - (b/f)_{\text{POL}}}. \quad (3.14)$$

Ce rapport est proche de l'unité pour les grandes valeurs de l'énergie de liaison du polaron ($E_b > \Delta$). Cependant pour les paramètres de la Fig. 3.16 et $\Delta = 0.3$ eV, on obtient $r = 4$, une valeur comparable au résultat de la simulation de la Fig. 3.16.

Concernant la comparaison entre MA et SYM on peut faire un développement similaire en absence de désordre. Prenant la loi de saut symétrique dans un cas plus général où la fréquence de saut inter-couches est différente de celle intra-couche. La Fig. 3.17 montre bien la situation. De la même façon que précédemment le courant s'écrit des deux manières suivantes

$$J = n_1 \Omega' \exp \left(-\frac{\Delta - qFa}{2k_B T} \right) - n_2 \Omega' \exp \left(\frac{\Delta - qFa}{2k_B T} \right), \quad (3.15)$$

$$J = n_2 \Omega \left[\exp \left(\frac{qFa}{2k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{qFa}{2k_B T} \right) \right]. \quad (3.16)$$

En éliminant n_2 le courant à travers la jonction devient

$$\frac{J}{n_1} = \Omega \exp \left(-\frac{\Delta - qFa}{k_B T} \right) \frac{2 \sinh \left(\frac{qFa}{2k_B T} \right)}{1 + 2 \frac{\Omega}{\Omega'} e^{-(\Delta - qFa)/2k_B T} \sinh \left(\frac{qFa}{2k_B T} \right)}. \quad (3.17)$$

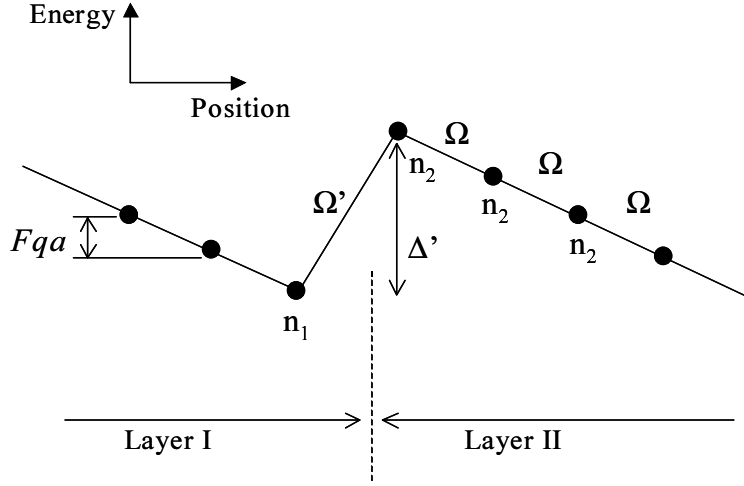


FIG. 3.17 – Monocouches moléculaires et le potentiel dû au champ appliqué à la jonction hétérogène. La fréquence d’essai du saut moléculaire dans la couche II est notée Ω et celle entre les monocouches de $(I \rightarrow II)$, Ω' . Ici $\Delta' = \Delta - qFa$.

On voit bien que ce qui intervient dans l’expression finale du courant c’est le facteur $e^{(\Delta - qFa)/k_B T}$, du saut asymétrique. On peut aussi noter que la contribution due à la différence entre la fréquence inter- et intra-couche est très faible compte tenu du facteur exponentiel qui la multiplie.

En conclusion de cette section on peut affirmer que la nature de la formule de saut a très peu d’influence sur le courant macroscopique de la jonction hétérogène. Cette conclusion rejoint ce qui a été dit à propos de ce problème dans le chapitre précédent dans le volume du matériau organique. Cependant les différentes lois de saut peuvent avoir des conséquences différentes sur la dégradation à travers le rapport b/f . Les développements analytiques précédents, pour le cas sans désordre énergétique, permettent une comparaison des rapports b/f pour les trois lois de saut. Ce rapport est reporté sur la Fig. 3.18 pour le cas POL (avec $E_b = 0.05, 0.1$ eV) et le cas SYM. A noter que ce même rapport dans le cas du saut MA est indépendant de la barrière est vaut pour les paramètres de la figure 0.59. Pour les faibles énergies de liaison du polaron, E_b , le taux de sauts vers l’arrière de la barrière est très faible.

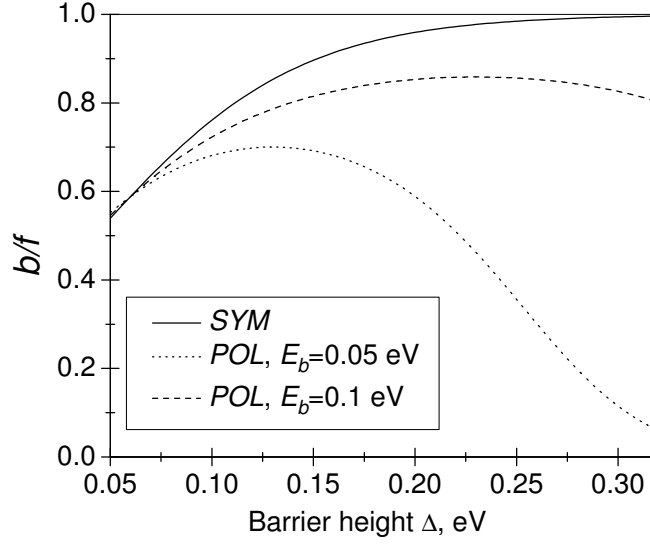


FIG. 3.18 – Le rapport b/f sans désordre énergétique pour les deux lois de saut : polaron et symétrique.

3.6 Comparaison des simulations avec un modèle analytique

3.6.1 Le modèle Arkhipov-Emelianova-Bässler

Nous allons compléter l'analyse de la jonction homopolaire en comparant les résultats des simulations Monte Carlo avec ceux du modèle analytique de Arkhipov, Emelianova et Bässler (le modèle AEB).[40] Ce modèle a le mérite d'avoir été le premier à offrir une description détaillée du courant traversant une interface énergétiquement désordonnée entre deux diélectriques organiques.[35] L'effet du désordre dans la couche I et II est abordé indépendamment pour chaque couche. Considérons d'abord l'effet du désordre dans la couche II. En suivant le modèle AEB nous utilisons le saut de Miller-Abrahams pour le transport de charges. Le taux de saut vers l'avant de la barrière (I→II) par particule

est donné par

$$f = \nu_0 e \int_a^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dE \exp(-2\gamma x) \exp[(\Delta + E - eFx + |\Delta + E - eFx|)/2k_B T] g_{II}(E). \quad (3.18)$$

Il faut noter que l'analyse présentée ici considère uniquement l'injection à partir de la dernière monocouche de la couche I. Cette limitation n'existe pas généralement dans nos simulations MC. Cependant nous avons vérifié, avec l'aide des simulations MC, que cette approximation est plutôt bonne pour l'ensemble des paramètres proposés dans la Ref. [35]. Pour faciliter la discussion nous appelons cette monocouche "monocouche A" (Fig. 3.19).

Après qu'un porteur de charge ait sauté de la couche I vers la couche II, il peut sauter encore vers un site plus profond dans la couche II ou retourner au site de départ dans la couche I (Fig. 3.19). Selon les probabilités relatives par rapport à la probabilité de saut de retour (vers I), tous les sites de la couche II peuvent être classés en sites facilitant ou non l'injection. Dans ce modèle on suppose que la hauteur de la barrière dépasse largement la largeur σ de la densité d'état (DOS), de telle façon que le saut de retour (de II vers I) se fera toujours vers des énergies plus basses. Par conséquent si un porteur de charge est localisé sur un site d'énergie E dans la couche II à une distance x de l'interface, alors la fréquence de saut de retour (vers la couche I) est $\nu_0 \exp(-2\gamma x)$. Ce site peut ou non avoir des proches voisins facilitant l'injection ; c'est à dire des sites d'énergie E' , situés à la distance r de l'interface et vérifiant la condition

$$2\gamma r + \frac{E' - eF rz - E}{k_B T} < 2\gamma x \quad (3.19)$$

où $z = \cos \theta$ est le cosinus directeur du champ électrique appliqué (θ est l'angle entre la direction du champ et la direction du saut). Le nombre de ces sites ("injection-facilitating sites") est donné par

$$\bar{n}_i(x, E) = 2\pi \int_0^x dr r^2 \int_0^1 dz \int_{-\infty}^{E+2\gamma k_B T(x-r)+eF rz} dE' \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E'^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.20)$$

avec N_t la densité des sites du réseau.

Dans le modèle AEB on suppose que le porteur de charge ne va pas retourner vers la couche I s'il trouve *au moins un* site facilitant l'injection dans la couche II. Ainsi, la

probabilité pour que le porteur continue sa course à travers la couche II été identifiée comme la probabilité de trouver au moins un tel site. Cette probabilité fut donnée dans la Ref. [35] par

$$w_i(x, E) = 1 - \exp[-\bar{n}_i(x, E)]. \quad (3.21)$$

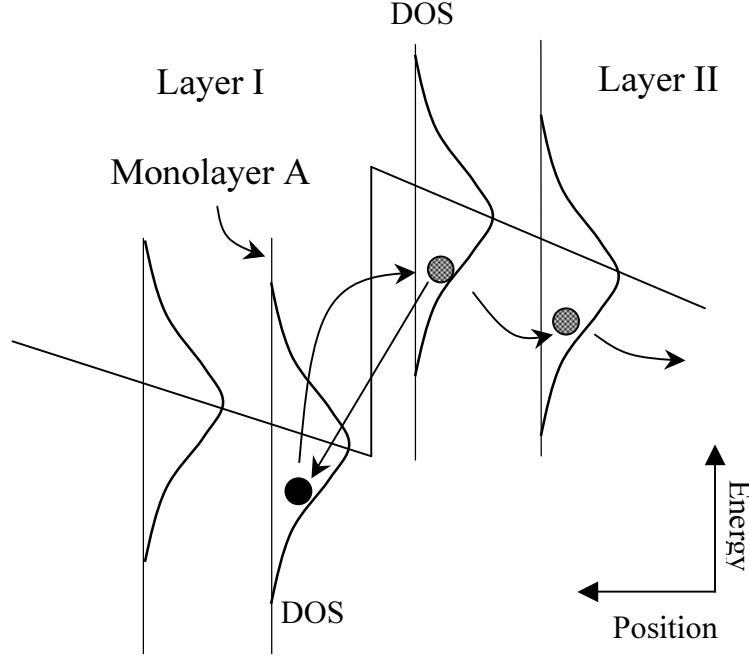


FIG. 3.19 – Densités d'états des monocouches près de l'interface. Les flèches schématisent les différents sauts.

Le courant (net) d'injection à travers la barrière *par particule* dans la monocouche A, J_1 , est obtenu en multipliant l'intégrand dans l'Eq. 3.18 par la probabilité $w_i(x, E)$,

$$J_1 = \nu_0 e \int_a^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dE \exp(-2\gamma x) \times \exp[(\Delta + E - eFx + |\Delta + E - eFx|)/2k_B T] g_{II}(E) w_i(x, E). \quad (3.22)$$

Le courant est relié au taux de saut vers l'avant et vers l'arrière de la barrière par la relation $J_1 = f - b$. Le rapport du taux de saut vers l'avant sur le courant, f/J_1 , est donné dans l'encadré de la Fig. 3.20 en fonction de l'amplitude du désordre. La courbe en tirets qui est le résultats du papier original (voir Fig. 6 de la Ref. [35]) indique que l'injection vers l'avant est presque certainement suivie par un saut de retour.

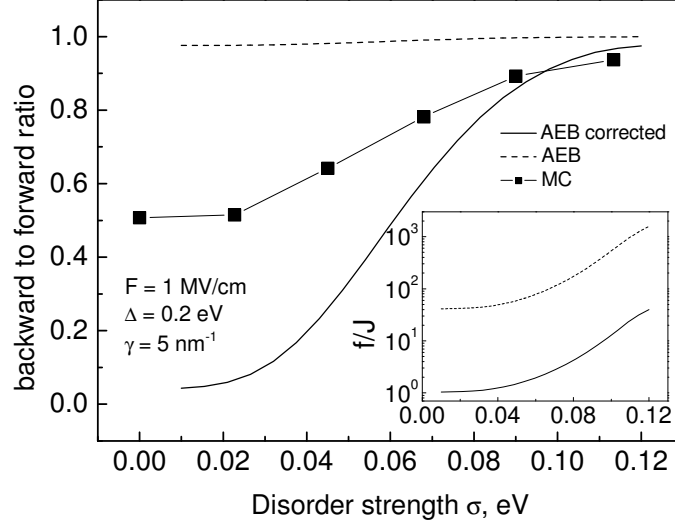


FIG. 3.20 – Le rapport b/f obtenue par la simulation MC et le modèle AEB. Encadré : Le nombre de premiers sauts en fonction du désordre pour le modèle AEB. Trait plein : modèle AEB convenablement implémenté (voir texte); trait interrompu : résultats de AEB reporté dans le Réf. [35]

Ce résultat peut être obtenu seulement si l'intégration sur x dans l'Eq. (3.18) est prise à partir de zéro. Il s'agit là d'une erreur des auteurs de la Réf. [35] que nous avons corrigée en prenant cette limite d'intégration égale à a , puisque c'est là où la couche II commence (à partir de la monocouche A). En corrigeant cette erreur on obtient des valeurs sensiblement plus élevées du rapport b/f (Courbe en trait plein de la Fig. 3.20). Le rapport f/J_1 diminue de plus d'un ordre de grandeur vers une valeur proche de celle obtenue par les simulations de Monte Carlo. En effet, tandis que le taux de saut de retour été presque égal au taux d'injection vers l'avant (la différence est de quelques pour cents) sa valeur après la correction tombe en dessous de celle des simulations MC (autour de 50%). D'autres corrections au modèle AEB vont augmenter encore ce rapport, conduisant ainsi à un accord meilleur entre le modèle analytique et l'approche MC.

3.6.2 Améliorations du modèle AEB

Sites facilitant l'injection et injection par les côtés

Le critère original requérant l'existence d'au moins un site facilitant l'injection pour que le porteur ne retourne pas vers la couche I surestime le courant net. En effet par définition n_i est le nombre de sites de la couche II qui sont en compétition avec au moins un site (le plus proche) de la couche I pour être un site cible pour le saut. Donc pour $n_i = 1$ la probabilité pour continuer dans la couche II est approximativement $1/(1+1) = 0.5$ (loin de la certitude) et $n_i/(n_i+1)$ en général. En considérant de plus la distribution de Poisson des n_i comme dans la Ref. [35] on trouve finalement pour la probabilité pour rester dans la couche II

$$w_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{n_i}{1+n_i} \frac{\bar{n}_i^{n_i}}{n_i!} e^{-\bar{n}_i} = 1 + \frac{-1 + e^{-\bar{n}_i}}{\bar{n}_i}. \quad (3.23)$$

C'est cette expression de $w_i(x, E)$ qui doit être substituée dans l'Eq. (3.22) à la place de celle donnée par l'Eq. (3.21).

Les corrections introduites jusqu'ici conduisent à un changement de quelques ordres de grandeur dans la valeur du rapport f/J_1 dans le modèle analytique et donc améliorent l'accord avec les simulations MC. Le rapport b/f à faible désordre ($b/f=0.26$) dans le modèle continu (AEB amélioré) devient comparable à la valeur des simulations MC et à celle obtenue par le calcul analytique exacte [Eq. (3.5)].

Une autre correction qu'on va adopter concerne les sauts vers l'avant (I→II). En effet il s'agit de la contribution aux premières injections des sites de la monocouche A qui ne sont pas les plus proches de la couche II. En effet uniquement les injections perpendiculaires sont prises en compte dans le modèles AEB (flèche simple sur la Fig. 3.21). Le nombre de premiers sauts, f , augmente de 60% lorsqu'on inclut les sauts venants des quatre sites proches voisins avec une distance de saut $x\sqrt{1+a^2/x^2}$ ainsi que les quatre sites second proches voisins avec une distance de saut $x\sqrt{1+2a^2/x^2}$ (flèche double sur la Fig. 3.21).

Avec ces corrections la valeur du courant dans le modèle analytique devient comparable au résultats des simulations Monte Carlo, du moins dans le cas où la couche I n'est pas désordonnée. L'effet du désordre dans la couche I est considéré dans la prochaine section.

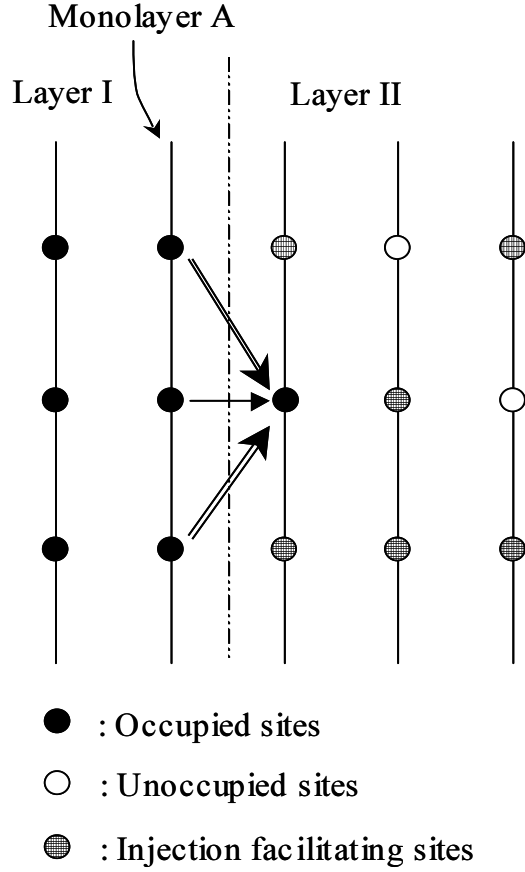


FIG. 3.21 – Sites facilitant l'injection et injection par les côtés (oblique ou diagonale).

Nouvelle définition du niveau d'injection

Dans le modèle AEB le désordre énergétique dans la couche I n'a pas été considéré en détail. Au lieu de cela son effet fut introduit en prenant l'énergie moyenne des porteurs bloqués à l'interface comme le niveau d'injection effectif. Comme on l'a déjà vu (Sec. 3.5.2) quand la barrière d'énergie est appreciable, les porteurs de charge auront le temps pour explorer complètement la densité d'états de la couche I (essentiellement la monocouche A) et atteindre ainsi l'équilibre thermique. Ceci a conduit AEB, ainsi que d'autres, à considérer le niveau *d'énergie moyen des sites occupés* devant la barrière comme *l'énergie effective de départ* pour l'injection dans la couche II. Ce niveau d'énergie nous l'avons calculé dans la section 3.5.2 pour une distribution de Boltzmann et vaut $-\sigma^2/k_B T$. Ainsi la barrière d'énergie est augmentée de $\sigma^2/k_B T$. Dans un travail récent[41] il a été pro-

posé d'utiliser la distribution de Fermi-Dirac et de définir le niveau d'injection comme le niveau de Fermi quand ce dernier est plus élevé que l'énergie moyenne (c'est à dire $E_F > -\sigma^2/k_B T$). Cependant nous allons montrer ici que ces arguments naïfs surestiment l'effet du désordre sur le niveau d'injection et par conséquent sous-estiment le courant à travers la jonction. En effet on va aboutir à une valeur du niveau d'injection, pour les statistiques de Boltzmann et les statistiques HB, différente de celles déjà proposées (niveau moyen et niveau de Fermi).

La nouvelle définition du niveau d'injection vient du fait de noter que le courant à travers la jonction *par site dans la monocouche A* peut s'écrire

$$J = j_0 \int dE g_I(E) f_{FD}(E, E_F) e^{-(\Delta-E)/k_B T}. \quad (3.24)$$

Les effets du désordre ne sont pas pris en compte dans cette équation. Le facteur j_0 inclus ces effets, l'effet du rapport b/f , ainsi que d'autres facteurs dans l'Eq. (3.18). L'énergie est mesurée ici à partir de l'énergie moyenne des sites de la monocouche A.

Le nombre de particules par site dans la monocouche A, n_A , est relié au niveau de Fermi par l'équation

$$n_A = \int dE g_I(E) f_{FD}(E, E_F). \quad (3.25)$$

Le courant à travers la jonction est produit par les particules qui résident dans le niveau d'énergie E_{eff} et qu'on prendra comme le niveau d'injection,

$$J = j_0 n_A e^{-(\Delta-E_{\text{eff}})/k_B T}. \quad (3.26)$$

Les trois équations précédentes permettent de tirer l'expression du niveau d'injection

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}}{k_B T}\right) = \frac{\int dE g_I(E) f_{FD}(E, E_F) e^{E/k_B T}}{\int dE g_I(E) f_{FD}(E, E_F)}. \quad (3.27)$$

Dans la limite des faibles densités et de faible désordre quand $f_{FD}(E, E_F)$ peut être remplacée par le facteur de Boltzmann $e^{-(E-E_F)/k_B T}$ on obtient facilement

$$E_{\text{eff}} = -\sigma^2/2k_B T. \quad (3.28)$$

Ainsi le niveau d'injection pour le cas dégénéré est situé entre le niveau d'équilibre des sites occupés et le centre de la densité d'états. L'approche[35] où ce dernier est pris

comme le niveau d'injection effectif sous-estime le courant. Par exemple, pour un désordre de $\sigma = 0.12$ eV, le courant calculé à température ambiante diffère d'un ordre de grandeur selon que l'une ou l'autre valeur du niveau d'injection est utilisée. Cette différence du niveau d'injection et du niveau d'équilibre des sites occupés est aussi attendue dans le cas des statistique HB. Dans ce cas les intégrales dans les précédentes équations doivent être résolus numériquement. Mais avant de présenter ces résultats introduisons une dernière amélioration de nos calculs relié à la variation du nombre de particules n_A quand le désordre et le champ électrique varient.

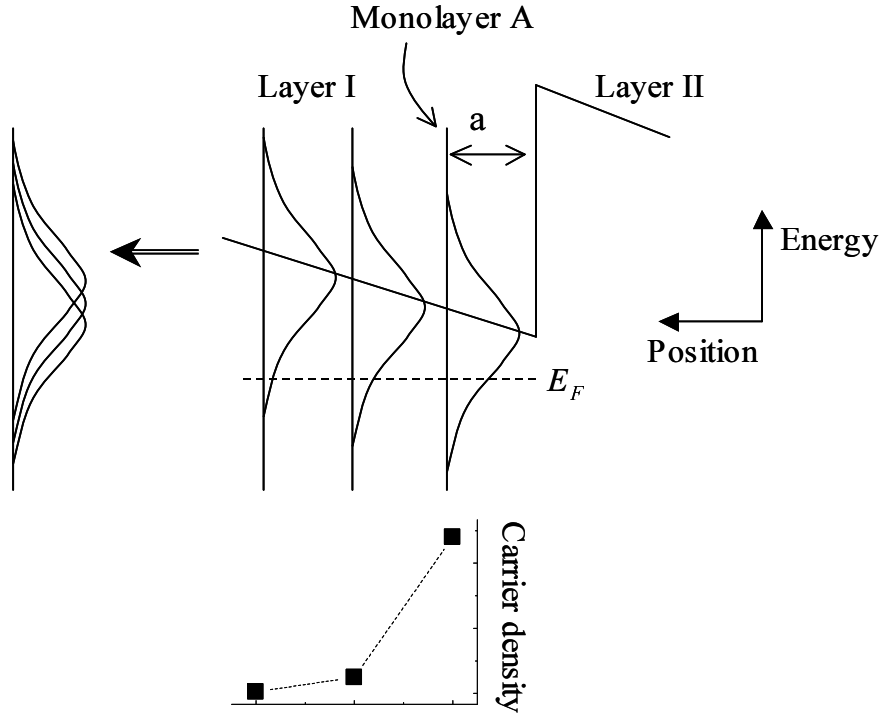


FIG. 3.22 – Conséquence du désordre sur le recouvrement des densités d'états Gaussienne des monocouches adjacentes au alentour du niveau de Fermi. Le graphe en haut à gauche schématise la densité d'états multi-composantes. Le graphe donnant la densité de charges est déduit des simulations MC.

Comme on a souligné précédemment, les particules dans la région de la jonction hétérogène s'accumulent dans la couche I pour une valeur appreciable de la barrière d'énergie Δ . La monocouche A tend à accueillir la plus grande partie de ces particules puisque le

champ électrique est favorable. Pour un nombre de particule donné n dans le dispositif on a en général $n_A \sim n$. Cependant une évaluation plus précise de n_A est requise quand le champ électrique n'est pas très grand et quand le désordre est important. Ceci est dû au fait que dans cette situation les particules ont tendance à peupler les monocouches de I au delà de la monocouche A (Fig. 3.22). La détermination du niveau de Fermi pour un nombre n de particules dans la région de la jonction doit être faite en utilisant la densité d'états composée,

$$g_{I,c}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{j=0,1,\dots} \exp\left(-\frac{(E - jeFa)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.29)$$

En pratique peu de monocouches à part la monocouche A contribuent à $g_{I,c}(E)$. Pour n donné l'équation donnant E_F ressemble à l'Eq. (3.25), avec n_A remplacé par n et $g_I(E)$ remplacé par $g_{I,c}(E)$. L'équation (3.25) reste alors valable et doit être utilisée pour déterminer n_A . Les densités dans d'autres monocouches peuvent être calculées d'une manière similaire. Les calculs reproduisent la variation de densité observée dans les simulations Monte Carlo et la dépendance de l'occupation de la monocouche A en fonction du désordre énergétique. Par exemple, pour $F = 1$ MV/cm et pour deux cents particules dans le système (soit $n = 5 \times 10^{-3}$) la densité dans la monocouche A varie de 3.6×10^{-3} pour $\sigma = 0$ à 2.7×10^{-3} pour $\sigma = 0.12$ eV.

Revenons maintenant au calcul du niveau d'injection effectif dont les résultats pour $n = 5 \times 10^{-3}$ sont montrés sur la Fig. 3.23. La différence entre les niveaux d'injection dans le cas non-dégénéré et le cas dégénéré (HB) devient appréciable à partir d'un désordre $\sigma \simeq 0.06$ eV. Une différence assez importante existe entre le niveau d'injection effectif d'un côté et le niveau d'énergie moyen des sites occupés de la monocouche A et le niveau de Fermi de l'autre. Par exemple, la différence entre le niveau de Fermi et le niveau d'injection effectif est de 0.16 eV pour $\sigma = 0.12$ eV. Par conséquent la valeur du courant de jonction obtenue en prenant le niveau de Fermi comme niveau d'injection[41] est sous-estimée de trois ordres de grandeur. On a vu précédemment que le niveau d'équilibre thermique calculé à partir de la distribution HB est assez bien reproduit par les simulations MC pour une amplitude de désordre inférieur à $\sigma = 0.12$ eV. Ici aussi le niveau d'injection est en accord avec les niveaux des particules injectées à travers la barrière dans les simulations

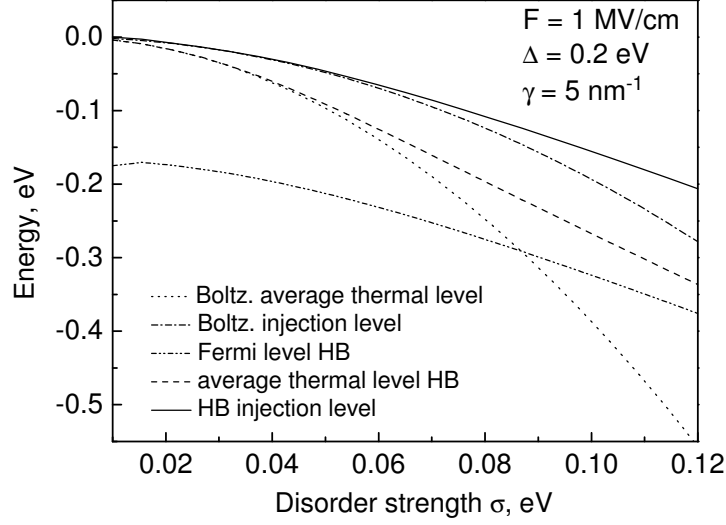


FIG. 3.23 – Les différents niveaux d'énergie en fonction du désordre.

Monte Carlo.

3.6.3 Discussion et conclusion : diode homopolaire

En incluant toutes les corrections discutées plus haut le modèle analytique (AEB modifié) donne des résultats assez proches des simulations Monte Carlo. Les résultats du modèle analytique pour le rapport b/f et le courant sont représentés en traits pleins sur les Figs. 3.15, 3.10, respectivement. Il faut d'abord noter que pour $\sigma = 0$ le modèle analytique est intégrable et donne $b/f = 0.26$ et $j = 0.98 \text{ A/cm}^2$. Le modèle donne quand même des valeurs assez différentes pour b/f à faible désordre (comparer à MC et à la formule analytique (3.5)) et pour le courant à grand désordre. Nous voyons trois raisons possibles à ce désaccord. La première : même si le porteur de charge dans la couche II saute vers un site facilitant l'injection il reste tout à fait possible pour lui de rebrousser chemin et ne pas contribuer au courant. La deuxième : le modèle AEB modifié reste un modèle continu. La troisième : l'approximation initialement requise pour le modèle AEB, $2\sigma \ll \Delta$, n'est plus vérifiée à grand désordre pour les hauteurs des barrières utilisées

ici. Cependant malgré ces différences l'accord est plutôt bien entre les simulations de Monte Carlo et le modèle analytique qualitativement et quantitativement, et donne plus de validité au Monte Carlo. L'utilisation de la méthode MC pour des cas plus compliqués et plus utiles pour les dispositifs réels se trouve ainsi renforcée.

3.7 Résultats des simulations pour la diode bipolaire

Nous allons présenter ici quelques résultats des simulations Monte Carlo pour la diode bipolaire. La barrière pour les trous est fixée à 0.2 eV et celle pour les électrons 0.6 eV. Ces valeurs correspondent à la jonction $\text{Alq}_3/\alpha\text{NPD}$. Considérons le rapport, η , du nombre d'événements de recombinaison au nombre de charges injectées à travers la barrière. Le courant de recombinaison électron-trou (voir Chap. 4) est donné par

$$J_{\text{recomb}} = -(J_p \rho_n + J_n \rho_p) \sigma_c \quad (3.30)$$

où σ_c est la section efficace de recombinaison, J et ρ les courants et densité des porteurs. Vu la barrière élevée pour les électrons on peut négliger le courant correspondant. On aboutit donc à $\eta = J_{\text{recomb}}/J = \rho_n \sigma_c$. La Fig. 3.24 donne η en fonction du champ électrique. On a supposé que la densité des électrons près de la jonction varie peu et donc le paramètre η est directement proportionnel à la section efficace de recombinaison. La première constatation est que cette dernière décroît moins rapidement que l'inverse du champ électrique appliqué ($1/F$) en contrast avec le modèle de Langevin (Chap. 4). En effet cet écart par rapport au modèle de Langevin est dû très probablement au mouvement transversal des charges près de la barrière. En effet ce mouvement permet aux porteurs de faire face à leurs partenaires de charge opposé avant de se recombiner. La décroissance de la section efficace quand le champ électrique augmente est alors moins violente que dans le volume du matériau ("bulk"). Rice et al.[34] ont trouvé pour un milieu anisotrope des résultats qui sont en accord qualitatifs avec le notre. En effet la présence de la jonction hétérogène est une sorte d'anisotropie. On remarque aussi que cet effet décroît quand le désordre augmente puisque le mouvement latéral devient de plus en plus difficile.

Le Tableau 3.1 rassemble les résultats du rapport b/f ainsi que le rapport des recombinaisons directes sur les recombinaisons totales. Dans notre simulation une recombinaison

		backward/	forward	hops	direct/	total	recombinations
$\sigma(eV)$	$F(MV/cm)$	MA	Polaron ($E_b=0.01eV$)	Polaron ($E_b=0.1eV$)	MA	Polaron ($E_b=0.01eV$)	Polaron ($E_b=0.1eV$)
0.06	1.5	0.47	0.7	0.45	0.42	0.11	0.44
0.02	1.5	0.2	0.7	0.25	0.418	0.044	0.625
0.06	0.5	0.5	0.67	0.41	0.48	0.075	0.61
0.02	0.5	0.13	0.63	0.25	0.46	0.013	0.65

TAB. 3.1 –

directe s'effectue entre un électron du ETM et un trou du HTM. Aucun des deux n'a besoin de franchir la barrière vers l'autre côté pour trouver son partenaire de recombinaison. Il est clair que ce genre de recombinaison est très probable et peut être relié à la dégradation au même titre que les sauts vers l'arrière de la barrière.

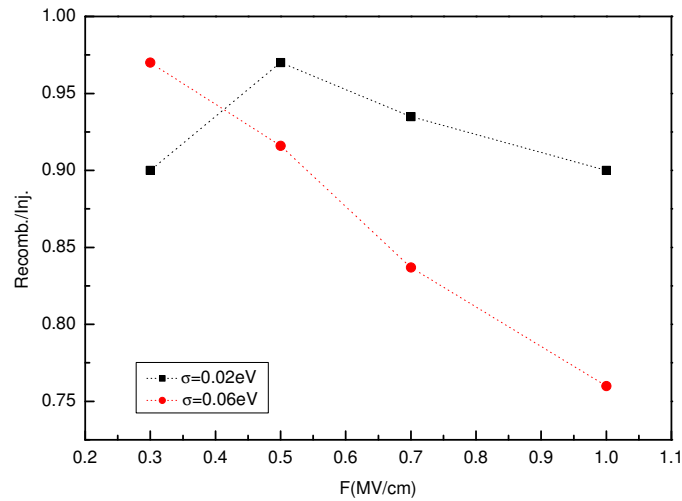


FIG. 3.24 – Section efficace de recombinaison en fonction du champ électrique appliqué pour différentes amplitude du désordre énergétique.

Chapitre 4

Modèles à une dimension pour les dispositifs OLED

4.1 Introduction

La modélisation sur ordinateur des dispositifs électroniques permet d'étudier les processus physiques reliés au fonctionnement de ces dispositifs ainsi que l'optimisation de la fabrication de ces derniers. En effet grâce à la décroissance monotone dans les prix des ordinateurs et des logiciels, la simulation numérique en faisant partie du processus de développement technologique peut engendrer des réductions importantes du coût de fabrication des dispositifs électroniques.

La simulation Monte Carlo tient compte des spécificités du transport dans un matériau organique. Par exemple, la prise en compte des interactions Coulombiennes entre particules à trois dimensions est unique dans cette méthode. D'autres méthodes comme l'Equation Maître à trois dimensions et les modèles à une dimension discutés dans le présent chapitre ne tiennent pas compte proprement de ces interactions et des effets à trois dimensions en général. Cependant ces mêmes modèles permettent des calculs plus rapides que les simulations du type Monte Carlo et possèdent la possibilité de simuler le dispositif organique en entier. Ce sont ces deux dernières raisons qui font que la plupart des modèles proposés pour les dispositifs organiques (OLED et transistor) sont des modèles à une dimension. De plus cette approximation permet de simplifier les équations

et leur résolution numérique ainsi que de considérer plusieurs processus de fonctionnement du dispositif. Néanmoins ces modèles sont généralement adaptés à partir de ceux des semiconducteurs conventionnels en oubliant les aspects particuliers du transport dans les semiconducteurs organiques. Le LOMM a développé un code de simulation des OLED spécifique aux matériaux organiques et qui a fait le sujet d'une partie de cette thèse. Dans ce chapitre nous allons présenter en détails ce modèle ainsi que ses applications.

4.2 Le code de simulation : MOLED

4.2.1 Historique

Le code de simulation des diodes électroluminescentes organiques à multicouches (MOLED) est passé par plusieurs étapes de développement. Après des études initiales sur les diodes organiques[42, 43] le code fut écrit dans sa première version en 1998. Des simulations faites sur les diodes organiques fabriquées au LOMM ont permis de valider le modèle.[44, 45, 46] Pour faire évoluer le code vers un niveau universel et faire profiter l'ensemble de la communauté, le LOMM a décidé de le rendre public. Ainsi il fut ré-écrit en une version qui l'a rendu facilement utilisable et fut publié en 2003.[47, 48, 49] Bon nombre d'études expérimentales et théoriques ont utilisé MOLED avec succès au LOMM[50, 51, 52, 53] et on compte plusieurs autres utilisateurs à travers le monde.

4.2.2 Le modèle

Comme le nombre de couches organiques dans une diode peut être assez important (jusqu'à 7 dans certains cas) le nombre de paramètres nécessaires pour modéliser le transport de charges et l'émission de lumière est encore plus important. On peut citer par exemple l'épaisseur des couches organiques, les niveaux énergétiques des différentes molécules et les paramètres liés aux lois de mobilité des porteurs. Comme plusieurs de ces paramètres sont connus expérimentalement avec un large intervalle d'erreurs, MOLED permet de tester la sensibilité à de telles variations à travers une étude en fonction de ces paramètres.

De par sa géométrie, une OLED représente une structure organique multicouche entre deux électrodes planaires et parallèles. La distance entre ces deux dernières est petite comparée aux deux autres dimensions. Dans le meilleur des cas, le système est homogène dans les directions parallèles aux électrodes. Par conséquent, une représentation unidimensionnelle dans la direction perpendiculaire aux électrodes est tout à fait applicable. Le modèle est discret dans l'espace où chaque nœud représente une monocouche planaire de molécules. La densité de charge (d'électrons et de trous) attribuée à chaque nœud représente la densité de charge moyenne sur les monocouches correspondantes. Le transport se fait par saut d'un nœud à l'autre dans les couches organiques et l'injection de charge aux niveaux des électrodes, soumises au potentiel électrique extérieur, se fait par effet tunnel.

La distribution de charge est représenté par le nombre de porteurs par site (nœud), n_m pour les électrons et p_m pour les trous, avec $m = 1, \dots, N$. La densité surfacique de charge sur les électrodes est notée par n_0/A_1 et n_{N+1}/A_1 où A_1 est la section de coupe d'une molécule perpendiculairement à l'axe du modèle. Les positions des sites moléculaires sont données par x_m , $m = 1, \dots, N$, avec $x_0 = 0$ et $x_{N+1} = L$ les positions de l'électrode gauche (l'anode) et droite (la cathode) respectivement (Fig. 4.1).

Equations du mouvement

L'évolution de la charge sur chaque nœud, n_m et p_m , est régie par trois contributions : (i) l'injection de charge (notée inj) à partir des électrodes métalliques vers les monocouches organiques, (ii) le transport par saut entre nœuds (noté hop), (iii) les recombinaisons électron-trou (notées rec). Donc

$$\frac{dn_m}{dt} = \left(\frac{dn_m}{dt} \right)_{\text{inj}} + \left(\frac{dn_m}{dt} \right)_{\text{hop}} + \left(\frac{dn_m}{dt} \right)_{\text{rec}}, \quad (4.1)$$

$$\frac{dp_m}{dt} = \left(\frac{dp_m}{dt} \right)_{\text{inj}} + \left(\frac{dp_m}{dt} \right)_{\text{hop}} + \left(\frac{dp_m}{dt} \right)_{\text{rec}}. \quad (4.2)$$

Le terme de recombinaison agit sur n_m et p_m simultanément. Les deux premiers termes, quant à eux, sont couplés implicitement par les interactions Coulombiennes.

Effet Coulombiens

Les niveaux moléculaires HOMO et LUMO associés à chaque monocouche (nœud) sont influencé par la distribution de charge à travers les couches organiques, le champ électrique appliqué, et la force image près des électrodes. Ainsi l'énergie d'un niveau moléculaire corrigée par tous ces effets s'écrit

$$\begin{aligned}
 \tilde{E}_m = & E_{0m} + E_{IF}(x_m) \\
 & + \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \sum_{i=0 \dots m, i \neq 1, N} (x_i - x_m) (n_i - p_i) - \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} x_m (n_1 - p_1) \\
 & - \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \left[\sqrt{(x_m - x_1)^2 + r^2} - \sqrt{(x_m + x_1)^2 + r^2} \right] (n_1 - p_1) \\
 & - \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \left[\sqrt{(x_m - x_N)^2 + r^2} - \sqrt{(x_m - x_{RI})^2 + r^2} \right] (n_N - p_N) \\
 & + \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} (n_N - p_N) (x_N - x_{N+1}) (1 + \delta_{m, N+1}).
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

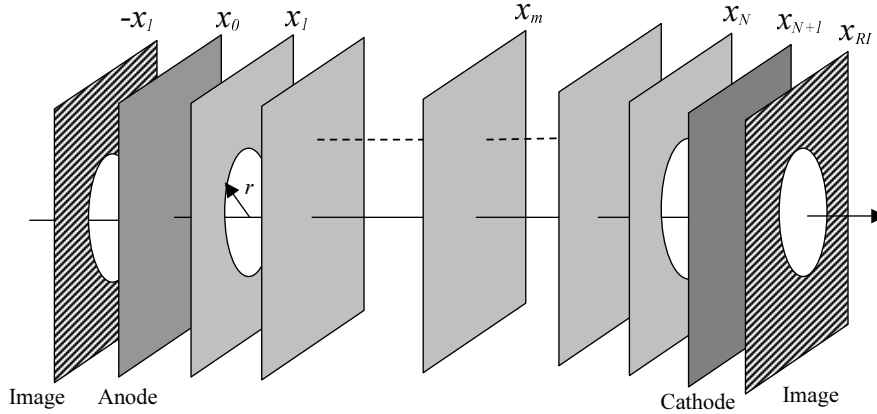


FIG. 4.1 – Pour le calcul des effets Coulombiens chaque nœud, $m = 2, \dots, N - 1$ est assimilé à un plan uniformément chargé. Les plans $m = 1$ et $m = N$ possèdent un trou de rayon r pour tenir compte des effets discrets de la densité de charge sur les monocouches correspondantes. Il va de soit que ces deux plans crée des images de charges opposées en $-x_1$ et x_{RI} qu'il faut en tenir compte comme on peut le voir dans l'Eq. (4.3).

Ici $x_{RI} \equiv (x_{N+1} - x_N)$ et E_{0m} est le niveau moléculaire brut (sans correction) ; c'est-à-dire $E_{0m} = E_{\text{LUMO},m}$ ou $E_{0m} = E_{\text{HOMO},m}$ pour $1 \leq m \leq N$. Les niveaux $E_{0, N+1} = \mu_R$ et

$E_{00} = \mu_L$ sont les niveaux de Fermi de la cathode et de l'anode respectivement. La force image de la charge localisée en m est donné par

$$E_{IF}(x_m) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x_m} - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r (L - x_m)}. \quad (4.4)$$

Cette équation exclut l'effet des images multiples entre les deux plans métalliques. Dans l'Eq. (4.3) le troisième terme est le potentiel électrostatique dû aux plans uniformément chargés (monocouches moléculaires) excepté les deux monocouches près des deux électrodes est situées à x_1 et x_N . En effet le potentiel de ces deux monocouches, supposées avec un trou de rayon r pour simuler la nature discrète des charges (Fig. 4.1), est représenté par tous les termes restants. En effet cette procédure donne qualitativement le même effet que celui dû à des charges positionnées sur les nœuds d'un réseau carré.[44] Pour la simplification de l'Eq. (4.3) on a utilisé le fait que la charge totale de la diode est nulle,

$$\sum_{m=0}^{N+1} (n_m - p_m) = 0. \quad (4.5)$$

Injection à partir des électrodes

Le contact entre un métal et le matériau organique dans un dispositif OLED est *ohmique* s'il peut fournir continuellement autant de charge que peut assimiler le matériau organique. La charge totale à l'intérieur de la diode est alors limitée par la capacité du dispositif. Dans ce cas on parle de courant limité par les charges d'espace (Space Charge Limited Current). Cependant les contacts métal/organique présentent souvent des barrières énergétique pour l'injection de charge du métal vers l'organique. Le courant de diode résultant est cette fois-ci limité par l'injection ou le contact. Quant on utilise une structure de dispositif pour caractériser un matériau il faut s'assurer que les contacts sont ohmiques. Ainsi les propriétés intrinsèques du matériau ne seront pas masquées par les effets des contacts.

Les propriétés de l'interface métal/organique font intervenir entre autre la physicochimie du contact, la mobilité des porteurs dans l'organique et la distance entre le métal et la première monocouche organique. Nous allons considérer ce problème avec plus de détails dans l'Annexe A. Cependant un paramètre déterminant pour ces propriétés est

l'alignement des niveaux énergétiques : le LUMO (ou HOMO) de l'organique et le niveau de Fermi du métal. Ce dernier est défini expérimentalement par la mesure de la fonction de travail du métal ("work function") qui est l'énergie requise pour ramener un électron du métal au niveau du vide avec une énergie cinétique nulle. Différentes méthodes expérimentales permettent la détermination de la fonction de travail comme l'effet photoélectrique, l'émission thermo-ionique, et la sonde de Kelvin.[54] (voir aussi Annexe A).

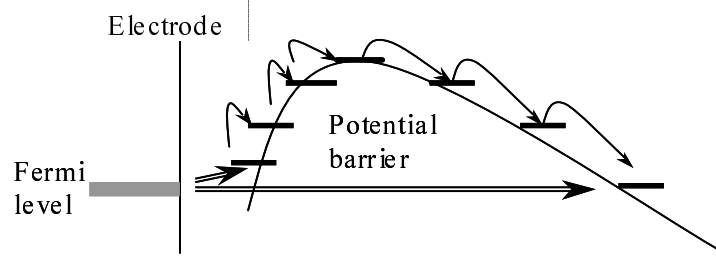


FIG. 4.2 – La barrière de potentiel à l'injection est modelée par la force image et le champ électrique appliqué. On a représenté les niveaux moléculaires des différentes monocouches organiques.

En général le niveau de Fermi des métaux utilisés pour la fabrication des électrodes se situe toujours entre l'HOMO et le LUMO des matériaux organique. Par conséquent, qu'il s'agisse d'électrons ou de trous, il existe souvent une barrière pour l'injection des porteurs du métal vers l'organique. Pour un porteur de charge dans l'organique situé à une distance x de l'interface métallique, son énergie potentielle mesuré à partir du niveau de Fermi du métal est donnée par

$$U(x) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx, \quad (4.6)$$

où Δ est la barrière à l'injection, et F est le champ électrique appliqué. Le second terme du second membre de l'Eq. (4.6) représente l'énergie potentielle de la force image due à la présence du métal. La forme du potentiel $U(x)$ est schématiquement représenté sur la Fig. 4.2. Le potentiel image ainsi que le champ électrique abaisse la barrière pour l'injection et lui donnent une forme triangulaire qu'on appelle barrière de Schottky.[55]

Pour les semiconducteurs conventionnels le courant limité par les contacts est souvent décrit par le modèle de Fowler-Nordheim (FN) ou celui de Richardson-Schottky (RS).[55]

Le premier modèle considère l'injection de l'électron par effet tunnel à travers une barrière triangulaire du contact vers le continuum du vide en négligeant la force image. Le courant est proportionnel à $\exp(-1/F)$. Le deuxième modèle suppose une injection thermo-diffusive du métal vers un semiconducteur amorphe où les électrons sont localisés et inclus l'effet de la force image.[56] Cependant l'effet tunnel est négligé et le courant est proportionnel à $\exp(\sqrt{F}/k_B T)$. Une expression qui rappelle, non sans raison, le courant de Poole-Frenkel.

Dans les organiques ces deux modèles ne s'appliquent pas sans modifications. Beaucoup de travaux sur l'injection de charge dans les semiconducteurs organiques ont montré que la formule FN ne s'applique pas et que la loi RS est qualitativement correcte mais avec des constantes différentes de celles de la formule originale.[57] De même une formule très compliquée fut proposée par Scott et Malliaras[58] où l'on tient compte même de la diffusion près de l'électrode. Le courant dans ce modèle est donné par

$$J = 4\psi^2 N_0 e \mu F \exp(-\Delta/kT) \exp \mathcal{F}^{1/2} \quad (4.7)$$

où $\mathcal{F} = e F r_c / k_B T$ et

$$\psi(\mathcal{F}) = \mathcal{F}^{-1} + \mathcal{F}^{-1/2} - \mathcal{F}^{-1} (1 + 2\mathcal{F}^{1/2})^{1/2}. \quad (4.8)$$

Dans MOLED tous ces effets sont pris en compte en considérant l'injection par effet tunnel et le transport par saut dans l'organique. L'intégrale de l'effet tunnel correspondant aux électrons, aux trous et aux deux électrodes, J^{tun} , détermine le courant d'injection. Par exemple le courant d'injection des électrons à partir de l'électrode gauche s'écrit

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_m}{dt} \right)_{\text{inj}} &= g_L |J_{0,m}^{\text{tun}}|^2 \left\{ f(\tilde{E}_m - \mu_L) (1 - n_m) - n_m [1 - f(\tilde{E}_m - \mu_L)] \right\} \\ &= g_L |J_{0,m}^{\text{tun}}|^2 \left\{ f(\tilde{E}_m - \mu_L) - n_m \right\}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

où g_L est la densité d'états dans l'électrode métallique. L'intégrale $J_{0,m}^{\text{tun}}$ de "tunneling" doit refléter la forme du potentiel local représenté sur la Fig. 4.2. On a aussi représenté les niveaux moléculaires localisés vers lesquels l'électron passe par effet tunnel. On peut appliquer donc la formule de tunneling des électrons de la bande de valence vers la bande

de conduction dans une jonction de semiconducteurs à bande.[59] En effet dans l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)[60] l'intégrale de tunneling est donnée par

$$|J_{0,m}^{\text{tun}}|^2 = \gamma_L p^{(m-1)} \exp \left[-2I_{1,m} \left(\tilde{E}_m \right) \right], \quad (4.10)$$

où γ_L est l'intégrale de l'effet tunnel entre le métal et la première monocouche organique. Le facteur p^{m-1} correspond au tunneling intermoléculaire. L'argument de l'exponentielle

$$I_{r,s}(E) = \int_{x_r}^{x_s} dx \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\tilde{E}(x) - E \right)} \theta \left[\tilde{E}(x) - E \right], \quad (4.11)$$

reflète la variation lente des niveaux moléculaire (LUMO ou HOMO) en fonction de la position.

Dans le code, l'intégrale de tunneling [Eq. (4.10)] est évalué pour un nombre $N_{\text{max}}^{\text{tun}}$ de monocouches. Si l'on prend compte du saut intermoléculaire de l'électron en fonction du paramètre $N_{\text{max}}^{\text{tun}}$ alors on peut avoir les deux processus représenté schématiquement sur la Fig. 4.2. En effet pour $N_{\text{max}}^{\text{tun}}$ petit l'électron peut uniquement "escalader" la barrière par des sauts moléculaires successifs. Par contre si ce paramètre est plus grand la traversé de la barrière par effet tunnel devient plus probable.

Transport de charge intermoléculaire

L'évolution temporelle de la densité de charge électronique sur le site m ($m = 1, \dots, N$) due aux sauts intermoléculaires entre proches voisins est donnée par

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_m}{dt} \right)_{\text{hop}} &= \Omega_m^{(n)} \left[-n_m e^{(\tilde{E}_m - \tilde{E}_{m-1})/2k_B T} + n_{m-1} e^{(\tilde{E}_{m-1} - \tilde{E}_m)/2k_B T} \right] \\ &\quad - \Omega_{m+1}^{(n)} \left[-n_{m+1} e^{(\tilde{E}_m - \tilde{E}_{m+1})/2k_B T} + n_m e^{(\tilde{E}_{m+1} - \tilde{E}_m)/2k_B T} \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

avec une équation similaire pour les trous. Malgré le fait que l'Eq. (4.12) représente un processus de saut particulier, qui est le saut symétrique (voir Chap. 2), elle est utilisée dans le code en association avec sa relation avec la mobilité pour inclure n'importe quel loi de saut. En effet, à partir de l'Eq. (2.8) on peut absorber toute dépendance en champ ou en température de la mobilité dans la fréquence de saut Ω_m . On a choisit cette façon de faire dans le code pour la simple raison que c'est la loi de mobilité qui est généralement connue expérimentalement. Ainsi dans MOLED plusieurs choix sont possibles pour la loi de la mobilité :

- mobilité Microbalance I basée sur le saut symétrique et donnée par

$$\mu(F, T) = \mu_0 \frac{\sinh(Fqa/2k_B T)}{Fqa/2k_B T}, \quad (4.13)$$

- mobilité Microbalance II basée sur le saut asymétrique et donnée par

$$\mu(F, T) = \mu_0 \frac{1 - \exp(-Fqa/k_B T)}{Fqa/k_B T}, \quad (4.14)$$

- mobilité de Poole-Frenkel

$$\mu(F) = \mu_0 \exp\left(\sqrt{\frac{F}{F_0}}\right), \quad (4.15)$$

- mobilité du petit polaron

$$\mu(F, T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{(qaF)^2}{8E_b k_B T}\right) \frac{\sinh(Fqa/2k_B T)}{Fqa/2k_B T}. \quad (4.16)$$

Pour la plupart des matériaux organiques utilisés dans la fabrication des OLED la forme de mobilité généralement utilisé est celle de Poole-Frenkel. Cependant pour certains de ces matériaux comme CuPc le désordre est faible et c'est plutôt les formes (4.13) et (4.14) qui conviennent le plus. Il est cependant possible avec MOLED de procéder comme dans dans les Chaps. 2 et 3. En effet, si on dispose des caractéristiques du désordre énergétique dans le matériau organique, les formules de saut microscopiques (Microbalance I et II) permettent de rendre compte correctement du transport de charges. Nous utiliserons cette alternative dans la Sec. 4.3.

Equations de la charge sur les électrodes

Sur les électrodes le nombre d'électrons est n_0 sur l'anode et n_{N+1} sur la cathode (on ne parle pas de trous dans un métal). Les équations de mouvement incluent en plus de l'injection vers les monocouches organiques la variation de la charge due au circuit d'alimentation extérieur (batterie)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_0}{dt}\right) = & - \sum_{m=1}^N g_L^{(n)} \gamma_L^{(n)} \cdot p_n^{(m-1)} e^{-2I_{1,m}^{(n)} \tilde{E}_m^{(n)}} \left[f\left(\tilde{E}_m^{(n)} - \tilde{E}_0\right) - n_m \right] \\ & + \sum_{m=1}^N g_L^{(p)} \gamma_L^{(p)} \cdot p_p^{(m-1)} e^{-2I_{1,m}^{(p)} \tilde{E}_m^{(p)}} \left[f\left(\tilde{E}_m^{(p)} - \tilde{E}_0\right) - p_m \right] + \left(\frac{dn_0}{dt}\right)_{\text{bat}}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Une équation similaire s'applique aussi pour $\left(\frac{dn_{N+1}}{dt}\right)$. Le dernier terme de l'Eq. (4.17) est relié à la densité de courant dans le circuit extérieur, J_{bat} , par

$$J_{\text{bat}}A_1 = -\left(\frac{dn_0}{dt}\right)_{\text{bat}} = \left(\frac{dn_{N+1}}{dt}\right)_{\text{bat}}. \quad (4.18)$$

Dans le code la quantité, $\left(\frac{dn_0}{dt}\right)_{\text{bat}}$, est déterminée par l'égalité

$$qFL = \tilde{E}_{N+1} - \tilde{E}_0, \quad (4.19)$$

où \tilde{E}_{N+1} et \tilde{E}_0 sont les potentiels chimiques corrigés par tous les effets Coulombiens et donnés par l'Eq. (4.3).

Recombinaison

Supposons un centre de recombinaison entouré de porteurs de charge de signe opposé. On suppose aussi que ce centre peut absorber un nombre arbitraire de ces porteurs. Il se peut que la redistribution des porteurs de charge autour du centre de capture se fasse rapidement de telle façon que leur concentration est déterminée par la distribution de Boltzmann. Ceci veut dire que la recombinaison elle même n'affecte pas la distribution spatiale des porteurs de charge. On trouve cette situation dans le cas où le taux de recombinaison est faible comparé au taux avec lequel les porteurs arrivent vers le centre de capture. C'est le cas des semiconducteurs conventionnels où la mobilité est importante. Dans le cas des semiconducteurs organiques pour lesquels la mobilité est faible, le transport de charge limite le processus de capture. Ainsi la densité de charge aux alentours du centre de recombinaison est moins importante que celle prévue par la distribution de Boltzmann, autrement dit le voisinage du centre de capture est apauvri en porteurs de charge. Pour donner un aspect quantitatif à ces cas limites il est utile d'introduire le rayon de Coulomb, $r_c = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$. Onsager a montré[61] que la probabilité pour que les porteurs de charge thermalisent à une distance r est proportionnelle à $\exp(-r_c/r)$. Pour les organiques le libre parcours moyen est égal à la distance inter-site; $a \simeq 0.6$ nm, et $r_c \simeq 16$ nm (à température ambiante), de telle sorte que la condition $a < r_c$ est toujours vérifiée. Donc les porteurs de charge n'auront qu'une probabilité très faible pour se thermaliser autour du centre de capture.

Lorsque le taux de capture est limité par la diffusion des porteurs au voisinage du centre, le modèle de Langevin prévoit une concentration de charges uniforme.[62] Cette dernière n'augmente pas près du centre de capture comme ça doit être le cas avec une distribution de Boltzmann. Ainsi la recombinaison peut être considérée comme la dérive de deux charges l'une vers l'autre sous l'action d'un champ Coulombien F . La mobilité qui détermine le flux est alors la somme, $\mu_e + \mu_h$. La variation de la densité des électrons, $\rho_n(x_m) = e n_m / (aA_1)$, par le processus de recombinaison de Langevin est alors donnée par[63]

$$\frac{\rho_n(x)}{dt} = \frac{\rho_p(x)}{dt} = -\gamma \rho_n(x) \rho_p(x), \quad (4.20)$$

avec le coefficient de recombinaison

$$\gamma = \frac{e [\mu_e(F, T) + \mu_p(F, T)]}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (4.21)$$

Dans MOLED on utilise une version du modèle de Langevin où l'on tient compte aussi du courant dû au mouvement de diffusion des porteurs :

$$\frac{d\rho_n(x)}{dt} = -[J_n(x) \rho_p(x) + J_p(x) \rho_n(x)] S_F, \quad (4.22)$$

avec la section efficace de capture $S_F = \pi r_S^2$ (puisque on considère des courant on ne peut pas prendre une surface de capture sphérique). Le rayon de capture est déterminé par

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{e}{r_S^2} = \eta F(x), \quad (4.23)$$

où l'on tient compte d'un facteur de forme η . Loin des interfaces de la diode le courant est principalement un courant de dérive, $J_n(x) = \rho_n(x) \mu_n F$, ce qui permet de retrouver l'Eq. (4.20) avec $\eta = 1/4$.

En réalité les recombinaisons qui résultent en l'émission de photons (recombinaisons radiatives) sont celles qui sont dans l'état singulet. L'estimation la plus simple basée sur les statistiques de spin donne 25% pour ces états et les trois quart restants pour les états triplets.[64] C'est cette proportion des recombinaisons radiatives qui est adoptée dans MOLED bien que la question reste très controversée.¹ En effet MOLED a été élaboré dans l'esprit que les phénomènes les plus déterminants pour l'efficacité d'une OLED sont

¹En fait, aux dernières nouvelles, on a pu mesurer des taux de singulets de plus de 40%.

d'abord ceux liés à la distribution des zones de recombinaison. Il va de soit qu'une étude plus complète qui considérera l'émission de lumière ainsi que sa propagation dans la diode est nécessaire pour cerner tous les paramètres de l'efficacité quantique de la diode (voir section 4.4).

Procédure numérique

Les équations de mouvement dans MOLED [Eqs. (4.1), (4.2)] sont des équations différentielles ordinaires couplées qu'on ne peut résoudre, bien entendu, que numériquement. Après une discrétisation sur la variable temporelle une méthode implicite est utilisée pour avancer le pas de temps. Les termes nonlinéaires qui résultent de la dépendance de la fréquence de saut en fonction de la distribution de charge sont traités au premier ordre dans la méthode implicite.[65] En effet les algorithmes de discrétisation implicite sont connus pour leur stabilité numérique. Les niveaux moléculaires sont mis à jour (recalculés) après chaque pas de l'évolution temporelle pour tenir compte proprement de l'interaction Coulombienne. La Fig. 4.3 montre l'organigramme du code. Les détails techniques de MOLED sont abordés dans la Ref. [47]

4.2.3 MOLED et les autres modèles

Durant cette dernière décennie la simulation numérique des OLEDs a reçu un intérêt croissant. A part les simulations 3D du type Monte Carlo (Chap. 3), on peut distinguer deux sortes de modèles à une dimension. Les plus utilisés sont les modèles basés sur l'équation diffusion-dérive (drift-diffusion device models). Ce sont des modèles continus où la discrétisation spatiale est imposée par la méthode de résolution numérique.[66, 67, 68] Les autres modèles utilisent des équations discrètes dans l'espace où chaque nœud est une monocouche moléculaire.[69, 70] Quoique MOLED fasse partie de ces derniers il a d'autres avantages. Le plus important de ces avantages est la "flexibilité". En effet le nombre arbitraire de couches organiques dans la diode, les formes différentes de la mobilité, le mécanisme d'injection ainsi que l'adaptabilité de la méthode numérique sont uniques dans le cas de MOLED. De plus l'utilisation des niveaux moléculaires pour chaque nœud permet d'introduire le désordre énergétique et d'exploiter MOLED différemment (section

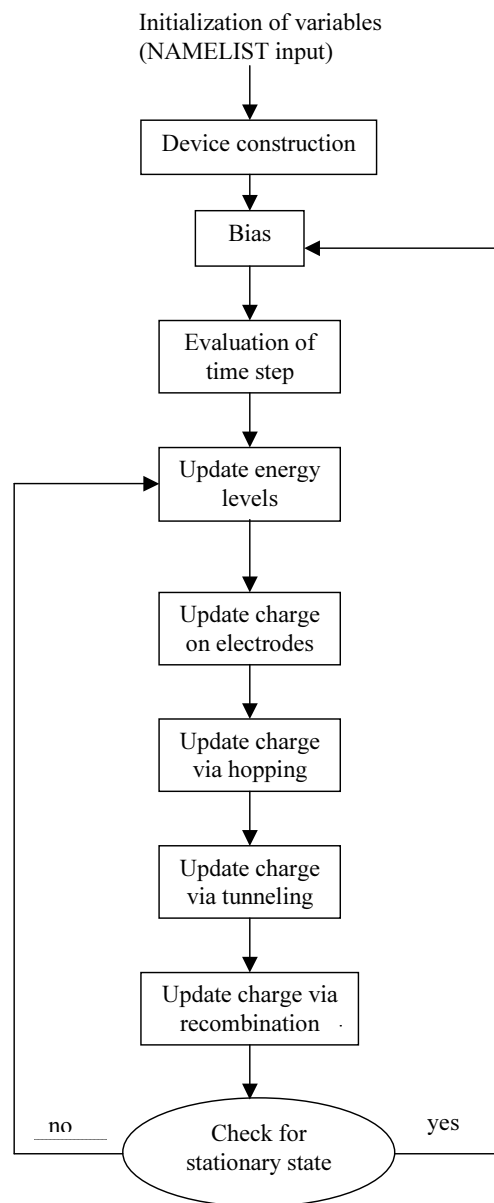


FIG. 4.3 – Organigramme du code MOLED.

4.3). Bien entendu nous ne serions honnêtes que si nous admettons que MOLED comme tout les autres modèles (mais quand même à un degré moindre) possède des défauts qu'il est possible de corriger et par la même occasion le perfectionner. Nous verrons ça dans la section 4.4.

4.2.4 MOLED et les expériences sur les OLEDs au Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires (LOMM)

L'approche générale utilisée dans le LOMM consiste à coordonner (combiner) les mesures expérimentales et la modélisation numérique avec MOLED d'une manière délibérée. En procédant pas à pas, des dispositifs les plus simples aux plus compliqués on peut déterminer progressivement les paramètres inconnus du modèle tout en gagnant en compréhension pour le fonctionnement des diodes. Nous ne donnerons pas plus de détails sur ces résultats qui d'ailleurs sont publiés dans les Refs.[44, 46, 50, 51, 52, 53]

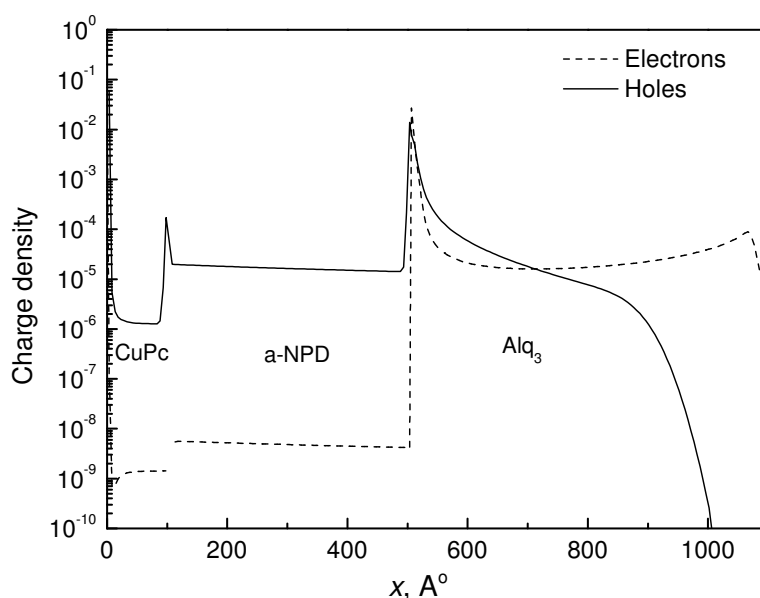


FIG. 4.4 – Distribution spatiale de la densité de charges dans la diode multicouches. Potentiel appliqué entre les électrodes : 20 V.

Pour terminer cette partie nous donnons un exemple d'application du code pour la simulation d'une diode multicouches ITO/ α NPD/Alq₃/LiF-Al. Les paramètres de la simulation sont donnés dans les références citées ci-dessus. Les électrons sont bloqués près de l'interface α NPD/Alq₃ alors que les trous pénètrent plus facilement cette interface (Fig. 4.4) et causent ainsi des courants de fuites. Les recombinaisons électron-trou se font

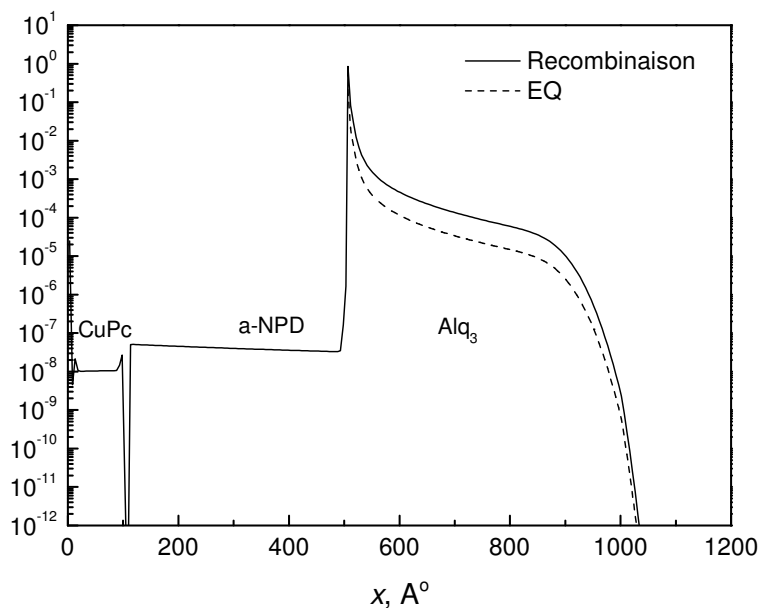


FIG. 4.5 – Courant de recombinaison et efficacité quantique.

essentiellement à l'interface dans le côté de Alq_3 (Fig. 4.5) avec une émission de lumière caractéristique de ce matériau. Enfin la Fig. 4.6 montre les grandes valeurs atteintes par le champ électrique près des interfaces.

4.3 Etude du transport de charge avec MOLED

Nous avons fait remarquer dans la section 4.2.3 que l'un des avantages de MOLED est de pouvoir introduire le désordre énergétique des sites moléculaires. De plus MOLED donne les états transitoires des variables comme la densité de charge et le courant. Ainsi il est possible d'explorer le transport de charge dans un modèle de désordre énergétique à travers la simulation des expériences de temps de vol. Après une introduction à la méthode expérimentale de temps de vol (TOF) nous allons montrer comment MOLED permet de simuler de telles expériences et nous présenterons les résultats de ces simulations.

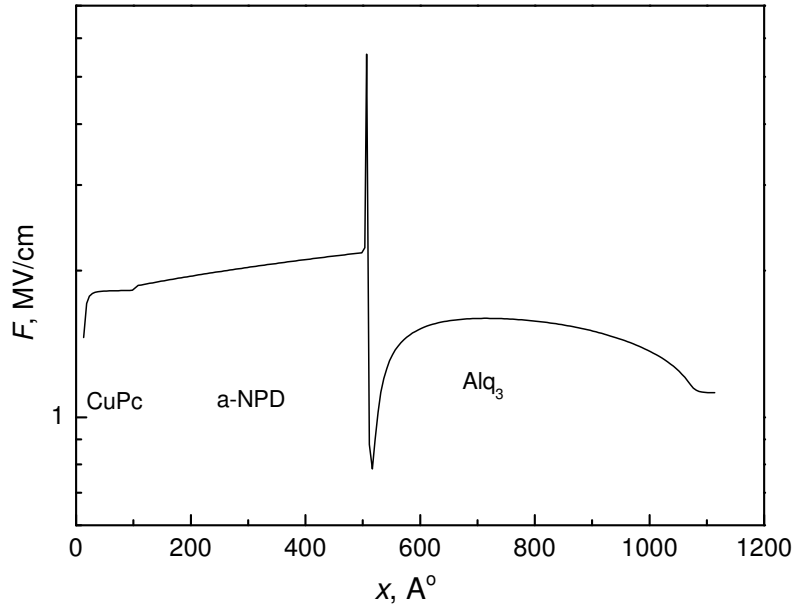


FIG. 4.6 – Distribution spatiale du champ électrique à l'intérieur de la diode.

4.3.1 Méthode expérimentale du temps de vol

Pour les solides moléculaires, les polymères, et les solides amorphes en général, l'expérience de temps de vol est parmi les méthodes les plus utilisées pour la mesure de la mobilité. La faible valeur de cette dernière pour ces types de matériaux rend possible la résolution expérimentale du mouvement de charge à travers une épaisseur raisonnable de l'échantillon. Dans ces expériences un échantillon est pris en sandwich entre deux électrodes dont l'une est semi-transparente. Une impulsion de lumière à travers cette dernière crée une distribution de paires électron-trou. En polarisant les deux électrodes convenablement on peut "aspirer" une espèce de charge vers l'électrode semi-transparente et permettre à l'autre espèce de traverser l'échantillon vers l'autre électrode. Le courant électrique obtenue présente alors un plateau suivi d'un coude au delà duquel il décroît rapidement (Fig. 4.7). Ce coude correspond au temps de transit, t_{tr} , au bout duquel les

charge atteindront l'électrode opposée. La mobilité est alors donnée par

$$\mu = \frac{d^2}{U t_{tr}}, \quad (4.24)$$

où U est la différence de potentiel appliquée.

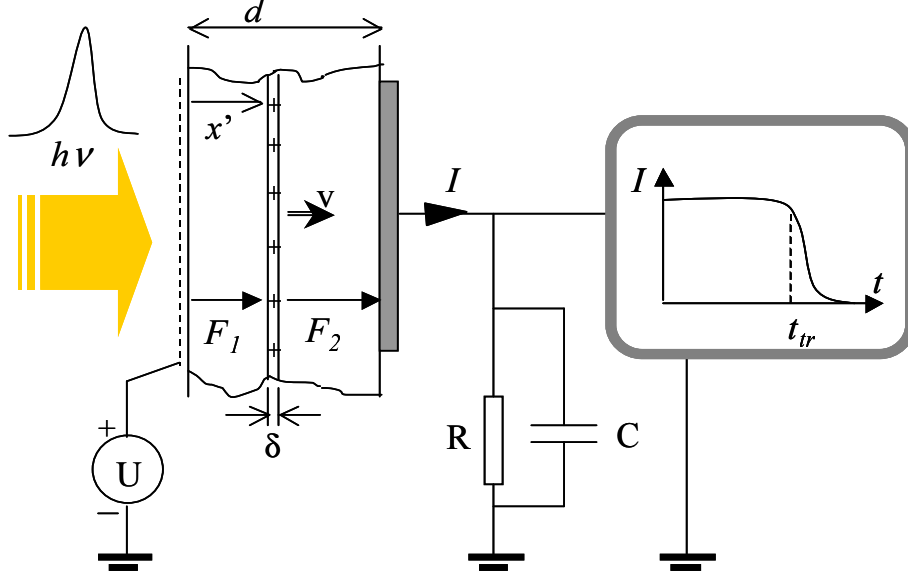


FIG. 4.7 – Expérience de temps de vol (TOF).

Analysons plus en détails cette expérience. Appelons δ l'épaisseur de la distribution de charge assimilée à un plan uniformément chargé, avec ρ_s la densité de charge de surface, et se déplaçant à la vitesse v . La position du plan à partir de l'électrode gauche (l'anode) est x' . L'épaisseur de l'échantillon doit être beaucoup plus grande que celle de la distribution de charge ; $d \gg \delta$. Par des considérations d'électrostatique élémentaire on peut montrer que les champs électriques des deux côtés du plan chargé (Fig. 4.7) sont donnés par[71]

$$F_1(x') = F_A - \frac{\rho_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(1 - \frac{x'}{d}\right), \quad (4.25)$$

$$F_2(x') = F_A + \frac{\rho_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{x'}{d}, \quad (4.26)$$

où F_A est le champ électrique à la surface de l'anode. Ainsi le plan en dérive perturbe la distribution du champ électrique dans l'échantillon. Cependant pour une faible densité de charge $\rho_s / \varepsilon_0 \varepsilon_r \ll F_A$, le champ électrique à l'intérieur de l'échantillon peut toujours être

pris constant et égal à U/d . C'est pour cette raison que dans les expériences de temps de vol on règle l'intensité de la lumière de façon que la charge totale créée soit très inférieure à la charge maximale supportée par la capacité de l'échantillon, $S\rho_s \ll C_{\text{ech}}U$. En procédant ainsi les effets de charges d'espace seront négligeables et l'utilisation de la formule (4.24) sera justifiée.

À mesure que les charges générées dérivent à travers l'échantillon, les champs variables F_1 et F_2 causeront, par influence électrostatique, une redistribution des charges sur les électrodes. Pour l'électrode de droite (la cathode) cette variation de charge, compte tenu de l'Eq. (4.26), sera

$$\Delta q = S\rho_s \frac{x'}{d}, \quad (4.27)$$

et le courant à travers la résistance R

$$I = \frac{S\rho_s}{d}v. \quad (4.28)$$

Donc si la vitesse v de la distribution de charge reste constante pendant le temps de la traversé le courant présentera un plateau. Ce dernier disparaîtra si la vitesse change en fonction du temps. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

4.3.2 Simulations des expériences de temps de vol (TOF) avec MOLED

Dans MOLED, la mobilité des porteurs est un paramètre d'entrée tandis que la distribution de charge et le courant sont des paramètres de sortie. Puisque la loi de mobilité est dictée par les taux microscopiques de sauts moléculaires ainsi que par le désordre énergétique et spatial dans le matériau organique, la simulation des expériences de TOF peut aider à comprendre les résultats. En outre, quand les données expérimentales ne sont pas disponibles ou incomplètes, les simulations TOF peuvent fournir des informations sur le comportement de la mobilité moyennant des suppositions raisonnables sur la distribution et les corrélations du désordre énergétique et spatial.

MOLED est un outil excellent pour les études liées aux expériences de temps de vol. En effet, en plus de l'état stationnaire des variables macroscopiques, MOLED fournit

aussi les états transitoires. La moyenne statistique sur un ensemble de porteurs comme dans l'approche Monte Carlo est remplacée par une moyenne implicite puisque MOLED considère un nuage de particules. La distribution de charge initiale générée par l'impulsion lumineuse dans l'expérience TOF est facilement implémentée dans le code. Finalement il faut rappeler qu'on a affaire à un code de simulation de la diode entière et donc plusieurs processus intervenant dans TOF sont naturellement inclus ; comme les charges collectées près de l'électrode semi-transparente ou les barrières à l'injection.[53]

On va considérer les deux types de désordre énergétique corrélé du Chap. 2 ; le désordre dipolaire et le désordre avec des corrélations à courte-portée. Puisque MOLED est à une dimension, on génère d'abord un réseau 3D avec les énergies appropriées des sites (comme dans le Chap. 2) et ensuite on sélectionne des trajets 1D. En moyennant les résultats obtenus pour une dizaine de trajets 1D on arrive à réduire l'erreur statistique liée à la dimensionalité.

Les simulations que nous allons présenter ici concernent la mobilité des trous, d'où nous avons choisis des contacts bloquant pour les électrons (barrière d'injection pour les électrons). La polarité de la tension appliquée est choisie bien sûr pour permettre aux trous de traverser le dispositif. La distribution initiale de paires électron-trou créée par la lumière est donnée par

$$\rho_0(x) = A \exp[-\alpha(d-x)], \quad (4.29)$$

avec α , le coefficient d'absorption de la lumière et A une constante proportionnelle au nombre total de paires créées. Pour éviter les effets de charge d'espace on choisit A de telle façon à avoir une charge totale autour de $0.01 CV$; où C est la capacité du dispositif. Avec $\alpha = 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $d = 1.8 \mu\text{m}$ on remplit aussi la condition $\delta \ll d$.

La Figure 4.8 montre le résultat d'une simulation permettant de vérifier l'auto-cohérence du code. En effet dans le cas sans désordre et en prenant la formule de saut Microbalance II [Eq. (4.14)] les résultats de temps de vol permettent de retrouver une mobilité en accord avec la formule analytique. La mobilité est calculée en utilisant le temps de transit décrit plus haut ainsi que le temps $t_{1/2}$ au bout duquel le courant décroît à la moitié de sa valeur dans la région du plateau. On peut aussi voir la distribution de charge qui prend rapidement une enveloppe Gaussienne et s'élargit au fur et à mesure qu'elle traverse l'échantillon.

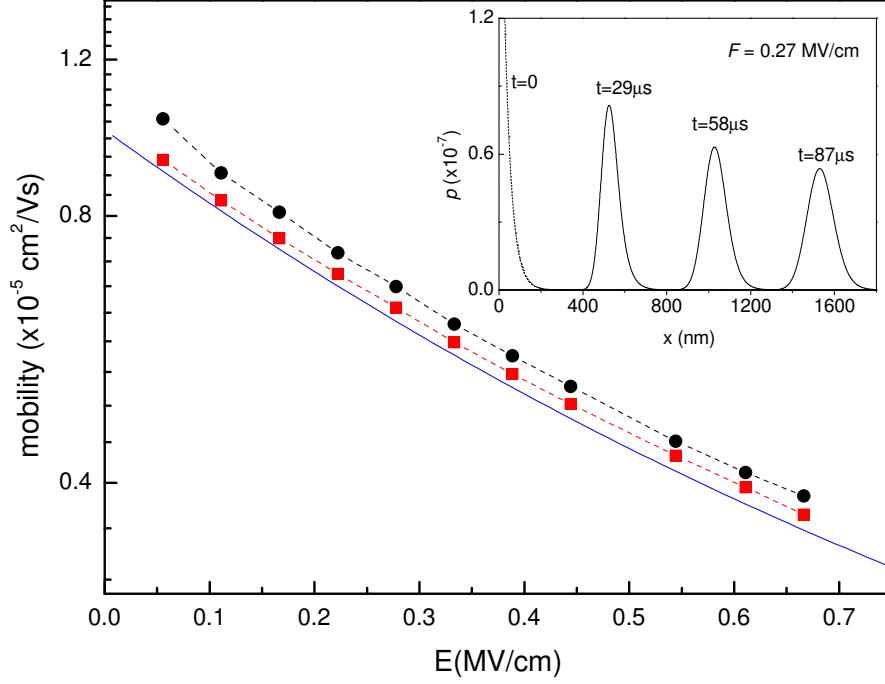


FIG. 4.8 – Mobilité en fonction du champ électrique en absence de désordre énergétique. Courbe : forme analytique de la mobilité ; cercles : calculs avec $t_{\text{tr}} = t_0$; carrés : calculs avec $t_{\text{tr}} = t_{1/2}$. La formule de saut utilisé est Microbalance II (asymétrique). On retrouve bien la forme de mobilité de départ. Encadré : Densité des porteurs de charge à différents moments durant leur dérive. L'élargissement de la forme Gaussienne est dû à la diffusion.

C'est la loi de diffusion classique qui prévoit un élargissement du paquet Gaussien donné par $\Delta\ell = \sqrt{2Dt}$ où D est le coefficient de diffusion. Ce dernier est relié à la mobilité par la relation d'Einstein. L'étalement des temps de transit des porteurs de charge est de l'ordre de $\Delta t \simeq \Delta\ell/\mu F$. La dispersion relative du signal TOF autour du temps de transit est donnée par

$$\frac{\Delta t}{t_{\text{tr}}} = \frac{\Delta\ell}{d} \simeq \left(\frac{2D}{\mu}\right)^{1/2} (Fd)^{-1/2}. \quad (4.30)$$

À champ électrique constant l'élargissement est de plus en plus important que la longueur de l'échantillon est petite. Pour la même longueur d le signal est d'autant plus élargi que

la tension appliquée est faible.

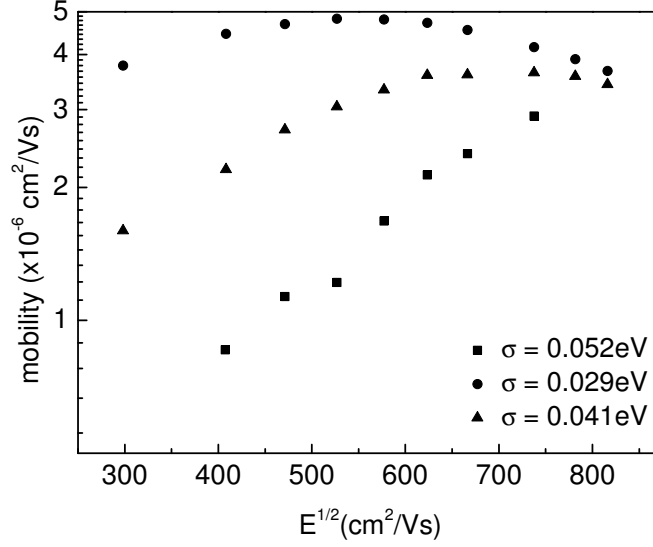


FIG. 4.9 – Mobilité en fonction du champ à température ambiante dans un échantillon avec désordre énergétique à corrélations à courte-portée.

La Figure 4.9 montre les résultats obtenus pour la mobilité TOF dans le cas d'un désordre avec corrélations à courte-portée. On retrouve bien le comportement Poole-Frenkel sur des intervalles du champ électrique d'autant plus importants que le désordre est important (Chap. 2). La mobilité atteint un pic pour un champ ; $qFa \simeq \sigma$, au delà duquel elle commence à décroître. Les résultats sont pratiquement les mêmes pour le désordre dipolaire dont la mobilité en fonction du champ est représenté sur la Fig. 4.10 en comparaison avec le désordre à corrélations à courte-portée. L'absence de différence notable entre les deux cas est probablement due à la faible amplitude du désordre.

A mesure que la température diminue les signaux TOF présentent une transition d'un signal non-dispersif à un signal dispersif (Fig. 4.11). Pour ce dernier on ne peut distinguer le coude correspondant au temps de transit. Cette transition est prévue par le modèle GDM (Modèle du Désordre Gaussien) où elle est attribuée au fait que les porteurs de charge, durant leur migration d'une électrode à l'autre, n'ont pas le temps pour thermaliser.[18] En effet on a vu dans le Chap. 3 que dans une densité d'états

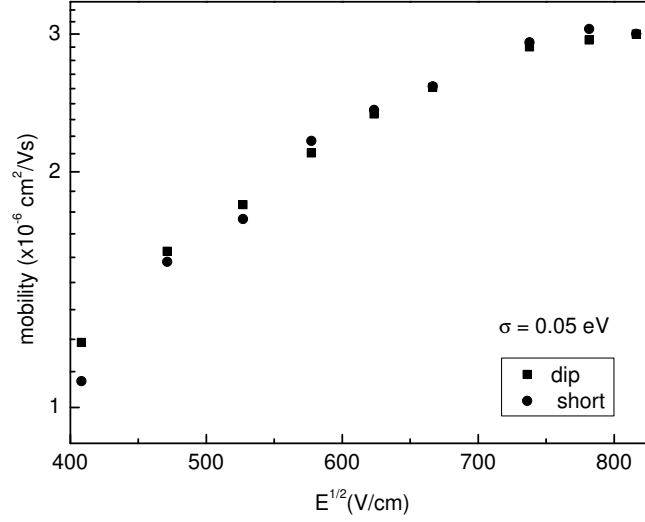


FIG. 4.10 – Mobilité en fonction du champ à température ambiante dans un échantillon avec désordre énergétique à corrélations à courte-portée (carrés) et dipolaires (cercles).

Gaussienne les porteurs de charge thermalisent à $\sigma^2/k_B T$ en dessous du niveau moyen.² Les figures 4.12 et 4.13 montrent la distribution des porteurs pour un cas non-dispersif ($T = 250$ K) et un cas dispersif ($T = 100$ K). Pour le premier cas la distribution garde une enveloppe Gaussienne durant la durée du temps de transit. Cette dispersion du paquet Gaussien est cette fois-ci due au désordre. L'étalement est beaucoup plus important que dans le cas classique sans désordre. Pour le signal dispersif on peut voir que même pour un temps près de t_{tr} , le gros de la distribution de charge reste pratiquement près de la position initiale. Il est clair que dans ce cas les porteurs de charge n'ont pas le temps pour relaxer dans la densité d'états.

²Vu la faible densité de charges dans les expériences de temps de vol, les statistiques non-dégénérées sont bien sûr valables.

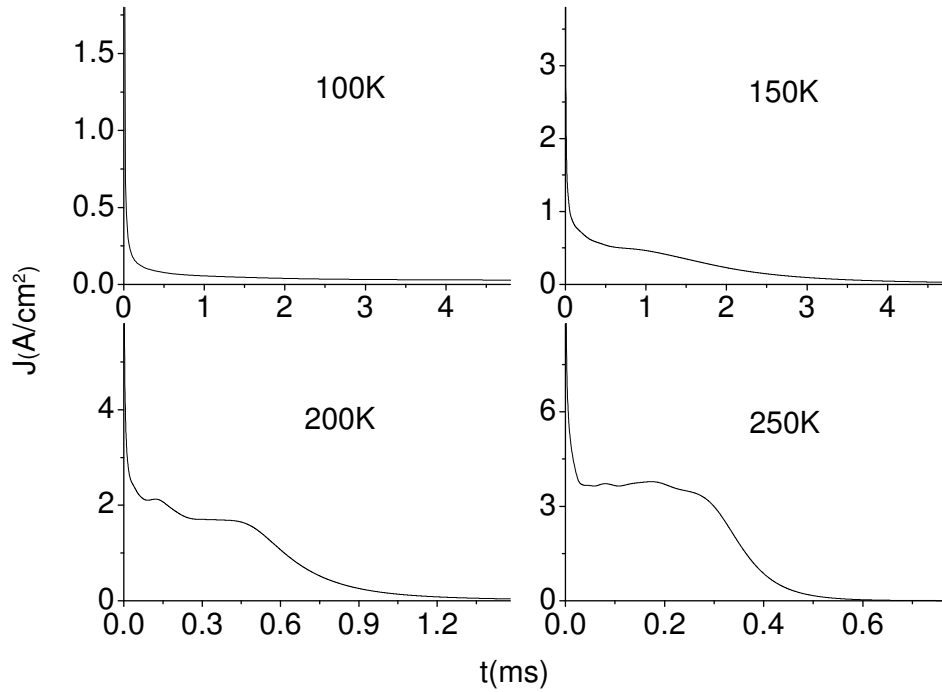


FIG. 4.11 – Signaux TOF du courant à différentes températures pour un désordre énergétique avec corrélations à courte-portée. $F = 0.27$ MV/cm, $\sigma = 0.041$ eV.

4.4 Perspectives d'amélioration de MOLED

Comme perspectives on peut mentionner les différents points qui peuvent améliorer MOLED et le rendre encore plus performant et plus complet :

- La constante diélectrique des différentes couches organiques formant la diode est la même dans MOLED. Cependant même si les constantes diélectriques des matériaux organiques utilisés dans les OLED ne varient pas beaucoup (elles sont entre 2 et 4.0), les effets électrostatiques aux interfaces peuvent être importants.[69]
- L'absence de toute dynamique des excitons dans MOLED est un point faible important. En effet lorsqu'un électron rencontre un trou on suppose une recombinaison immédiate. On peut facilement remédier à ça en introduisant l'équation de diffusion de la troisième espèce (l'exciton).
- La propagation des photons émanant de la recombinaison est aussi absente dans

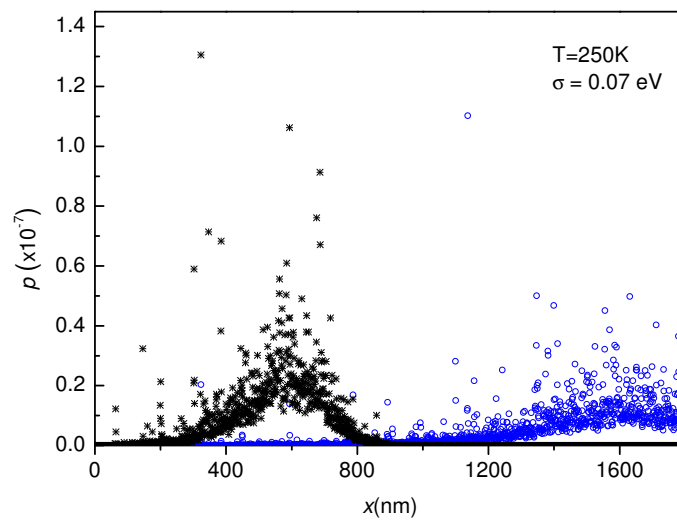


FIG. 4.12 – Distribution des porteurs de charge dans l'échantillon durant la simulation. Les étoiles : distribution initiale ; cercles : distribution aux alentours du temps de transit.

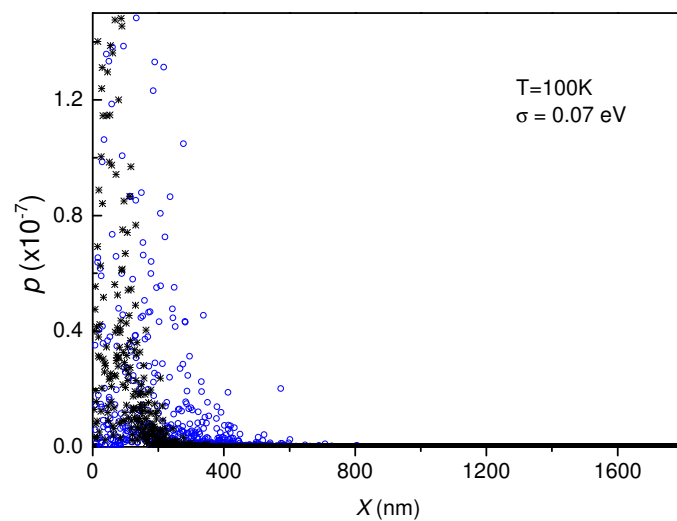


FIG. 4.13 – Distribution des porteurs de charge dans l'échantillon durant la simulation. Les étoiles : distribution initiale ; cercles : distribution aux alentours du temps de transit.

MOLED. La variation de l'intensité de la lumière émise à cause des variations de l'indice de réfraction et tous les processus optiques liés à la géométrie de la diode ("outcoupling") forme par contre une partie importante de la simulation et ne peut être envisagé que comme un module séparé.

- L'effet tunnel aux interfaces organiques/organiques n'est pas inclus. En effet au niveau de ces interfaces la barrière d'énergie est de forme triangulaire (en raison du champ électrique et des effets Coulombiens) et l'effet tunnel entre les monocouches des différents matériaux formant l'interface est tout à fait possible.
- Statistiques Fermi-Dirac aux interfaces organiques/organiques où il y a accumulations de porteurs. Pour l'instant seules les statistiques de Boltzmann sont implémentées dans MOLED. Dans le Chap. 3 nous avons montré que ce point est très important pour la détermination de la barrière énergétique. Du point de vue des équations ce point peut être facilement introduit. Cependant les non-linéarités seront encore plus fortes et il faut envisager quelques changements dans la procédure numérique.
- Les déviations par rapport à la loi de recombinaison de Langevin ont été considérées dans le Chap. 3. Des formules alternatives pour la section efficace de recombinaison déduites des simulations de Monte Carlo sont utiles et sont facilement envisageables pour MOLED.

Les trois premiers points sont plus ou moins pris en compte par certains modèles de la littérature. Cependant les trois derniers sont absents de tous les autres modèles de la littérature et peuvent être appréciés par les méthodes de simulation comme le Monte Carlo. Dans cette perspective on peut imaginer un genre de simulation "collaborative" entre le Monte Carlo et MOLED.

Chapitre 5

Transport cohérent et polarisation

5.1 Introduction

Déjà au chapitre d'introduction on avait fait remarquer que les semiconducteurs organiques présentent aussi des phases cristallines. Les acènes, par exemple, forment des structures monocliniques (naphtalène, anthracène) ou tricliniques (tétracène, pentacène). Les films minces déposés par évaporation donnent des polycristaux tandis que des monocristaux peuvent être obtenus par sublimation dans un gradient de température. Les mobilités sont en général beaucoup plus grandes que pour les matériaux amorphes, ce qui favorise les organiques cristallins pour des applications comme le transistor. En effet dans les transistors de pentacène il est maintenant de coutume d'atteindre des mobilités autour de $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [72] dans le pentacène, et $20 \text{ cm}^2/\text{V s}$ dans les transistors de monocristaux de rubrène.[73] Les performances de ces transistors organiques rivalisent et même dépassent celles des transistors au silicium amorphes utilisés dans les écrans d'affichage LCD. Il est clair, de par les différences énormes entre les valeurs des mobilités, que les mécanismes de transport de charge dans les cristaux organique doivent être très différents de leurs homologues dans les organiques amorphes traités dans les chapitres précédents. Après une courte introduction des modèles de transport utilisés pour les cristaux organiques on va discuter les effets de la polarisation électronique dans le volume du cristal de pentacène et à l'interface avec les diélectriques.

5.2 D'abord des faits expérimentaux

Durant des dizaines d'années le groupe de N. Karl a conduit des expériences très propres du temps de vol dans les cristaux moléculaires (pour une revue voir Ref.[74]). En effet des monocristaux très purs d'épaisseurs 0.1-1 mm furent utilisés pour ces expériences. Les résultats pour le naphthalène, α -pérylène, et le biphényl montrent des mobilités à basses températures (entre 10 et 300 K) qui décroissent quand la température augmente en suivant une loi en puissance ; $\mu \propto T^{-n}$. Il a été même observé durant ces expériences, des vitesses de dérive des électrons de quelques 10^6 cm/s dans l'anthracène. Ces vitesses qui dépassent la vitesse du son dans ces cristaux excluent définitivement le transport par saut lequel est assisté par des phonons. Plus récemment des mesures de la mobilité dans les transistors à effet de champ ont donnés pour le pentacène une mobilité constante sur un intervalle de température de 10 à 300 K.[75]

5.3 Modèles du transport cohérent

Il est naturel de penser que puisque on se trouve dans un cas cristallin alors nous avons une structure en bandes d'énergie dans le matériau et par conséquent le transport de charge se fait par les bandes de conduction et les bandes de valence. Les expériences décrites plus haut soutiennent au moins qualitativement cette hypothèse. Cependant les modèles de bandes classiques donnent souvent des libre parcours moyens inférieurs à la distance intersites du cristal.[76][77] Plusieurs modèles de bandes plus adaptés aux solides organiques furent proposés et ont connus des succès plus ou moins importants. Ainsi des expressions de la mobilité dans les cristaux d'acènes ont été développées pour tenir compte des dépendances en température et en champ. Ce n'est pas notre but de discuter ces modèles ici et par conséquent nous allons juste parler d'un des modèles les plus classiques proposés jusqu'à maintenant, le modèle de Kenkre et al.

Dans ce modèle[78] on suppose que : (i) les porteurs forment des polarons (ii) il y a un désordre énergétique faible (iii) il y a des phonons dus au mouvement de libration des molécules (16 meV pour le naphthalène). On note surtout la présence du désordre dynamique (présence de phonons) en plus du désordre statique. En effet dans les chapitres

précédents le désordre statique lié surtout à la structure amorphe des semiconducteurs organiques désordonnés été le paramètre le plus important. Ici c'est plutôt le couplage de la charge avec les phonons de libration qui est le plus important. Ce modèle donne une mobilité qui décroît avec la température en accord presque parfait avec les résultats expérimentaux de Karl et al. pour le naphthalène. Cependant l'applicabilité du modèle pour d'autres cristaux moléculaires comme le pentacène reste encore problématique. Cela est peut être dû au fait que la polarisation électronique n'est pas prise en compte dans ce modèle. Ces effets de polarisation dans les cristaux d'acènes ont été étudiés abondamment par Silinsh et al. et nous intéressent fortement.

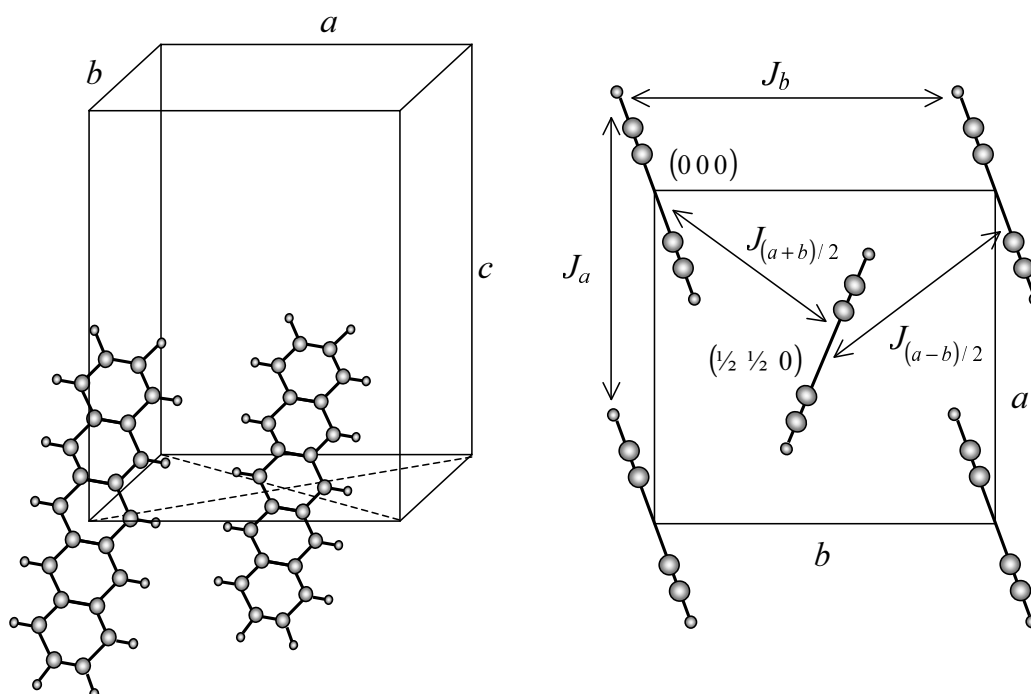


FIG. 5.1 – À gauche : Maille triclinique du pentacène avec deux molécules en $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. Les directions propres de la molécule sont notées (L, M, N) et correspondent respectivement à la direction le long du grand axe de la molécule, la direction dans le plan, et la direction perpendiculaire au plan de la molécule ; à droite : le plan (a,b) du cristal avec les directions des intégrales de transfert les plus importantes.

Pour plus de clarté on a représenté schématiquement sur la Fig. 5.1 une maille triclinique du cristal de pentacène. On a montré les directions du cristal dans le plan (a,b)

et qui présentent les intégrales de transfert moléculaires les plus importantes (de l'ordre de 100 meV). La direction c le long du grand axe de la molécule est celle qui possède l'intégrale de transfert la plus faible (10 meV ou moins). Vues ces énergies de transfert le temps de résidence d'une charge sur un site moléculaire est de l'ordre de 10^{-14} s ($\sim \hbar/J$) ce qui est suffisant pour que la charge puisse polariser le réseau ainsi que les distributions électroniques sur les molécules (polarisation électronique). Même dans un modèle de bandes ce nuage de polarisation accompagne le porteur de charge dans son mouvement et affecte le transport. On peut parler dans ce cas d'une masse effective du porteur de charge.

Dans ce qui suit on va étudier en détail l'influence de la polarisation électronique sur l'intégrale de transfert dans le volume du cristal de pentacène et à l'interface avec un diélectrique.

5.4 Polarisation électronique et transfert de charge

5.4.1 Évidence expérimentale de la polarisation

Plusieurs expériences permettent de rendre compte du phénomène de polarisation dans les solides moléculaires et les polymères. Ainsi les spectres de photoémission montrent les mêmes caractéristiques pour le matériau à l'état vapeur et celui à l'état solide hormis un décalage des pics d'émission vers les énergies de liaisons faibles par une valeur d'énergie de "relaxation" autour de 1 eV (Fig. 5.2). Cette dernière est due à la polarisation par la molécule chargée des molécules avoisinantes. Cette relaxation électronique est à distinguer de la relaxation due à la déformation des molécules qui est celle reliée à la formation du polaron.

5.4.2 Polarisation dans le volume du cristal organique

Le champ électrique d'une charge excédentaire sur une molécule crée des dipôles électriques sur les molécules avoisinantes dont l'amplitude et la direction sont données par la

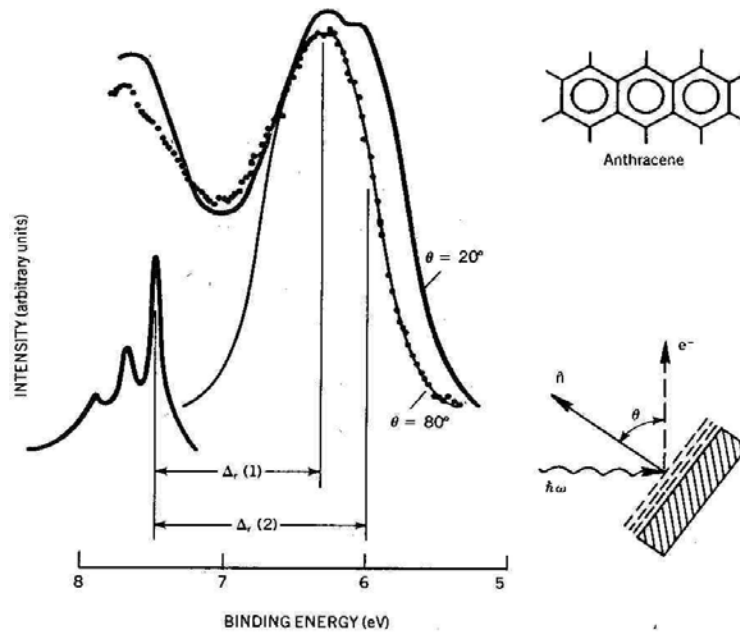


FIG. 5.2 – Observation du décalage des pics d'énergie d'ionisation. Le graphe montre le spectre de photoémission ultraviolet de l'anthracène en phase vapeur (en bas à gauche) et de l'anthracène en phase solide pour deux angles de sortie. Le spectre à 80° représente des électrons émis à partir de la couche supérieure de molécules tandis que le spectre à 20° est dû à des électrons émis des deux couches supérieures. La différence entre les deux énergies de relaxation est clairement visible. (Ref. [79])

relation

$$\mathbf{d} = \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \mathbf{F}, \quad (5.1)$$

où, à cause de l'anisotropie, la polarisabilité moléculaire est donnée par le tenseur $\overleftrightarrow{\alpha}$. Dans cette équation \mathbf{F} est le vecteur champ électrique local (à la position de la molécule en question). L'énergie du système charge-cristal qu'on appelle énergie de polarisation est la somme des énergies d'interactions charge-dipôle, W_{q-d} , plus les énergies d'interactions dipôle-dipôle, W_{d-d} . Il faut noter qu'on se borne à l'approximation dipolaire en négligeant les moments induits d'ordre supérieur. Aussi on ne considère que les dipôles induits puisque les molécules d'acènes ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Cependant ces molécules possèdent un moment quadripolaire permanent dont l'énergie

d'interaction avec la charge est d'ordre supérieur et donc négligée ici.

Pour calculer l'énergie de polarisation on va utiliser une méthode auto-cohérente. Dans cette dernière on calcule d'abord les dipôles induits par le champ électrique de la charge. Dans une seconde étape le champ électrique créé par l'ensemble des dipôles est calculé et est additionné dans une troisième étape au champ électrique de la charge. Les dipôles sont alors recalculés avec le champ électrique résultant. Ces trois étapes sont répétées jusqu'à convergence (état stationnaire) ; c'est à dire jusqu'à ce que les valeurs des dipôles ne dépendent plus de l'ordre de l'itération. Avec les dipôles ainsi calculés l'énergie de polarisation est donnée par

$$E'_p = - \sum_i \left(\mathbf{F}_0(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{d}_i - \sum_\lambda \frac{(d_i^\lambda)^2}{2\alpha_{\lambda\lambda}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{j>i} \left[\frac{\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{d}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{\mathbf{d}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{d}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5} \right] \right). \quad (5.2)$$

Ici \mathbf{F}_0 est le champ électrique de la charge, \mathbf{d}_i le dipôle induit sur la molécule i , et $\alpha_{\lambda\lambda}$ les composantes du tenseur de polarisabilité dans le repère propre du cristal. Dans l'Eq. (5.2) le premier terme du second membre est l'énergie d'interaction charge-dipôle, le deuxième terme est l'énergie propre des dipôles, et les deux derniers termes représentent l'énergie d'interaction dipôle-dipôle. Dans le cas d'une polarisabilité isotrope cette équation peut se mettre sous la forme plus simple[80]

$$E'_p = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{d}_i. \quad (5.3)$$

Pour le cas plus général d'une polarisabilité anisotrope c'est l'Eq. (5.2) qui doit être utilisée. Les paramètres de la structure cristalline du pentacène sont donnés dans le Tab. 5.1. Dans le calcul de l'énergie de polarisation on prend en compte toutes les molécules contenues dans une sphère centrée sur la charge et de rayon R . Il est clair que si le rayon est suffisamment grand les dipôles de la périphérie sont très faibles. La contribution des molécules au delà de R à l'énergie de polarisation peut être alors calculée dans l'approximation du continuum (Fig. 5.3). En effet en considérant le cristal comme un milieu continu et isotrope l'énergie de polarisation due à l'interaction de la charge avec la coquille sphérique

situé entre le rayon R et l'infini est donnée par

$$\Delta E_p = \int_R^\infty \left(\frac{1}{2} \varepsilon_r \varepsilon_0 F^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 F_0^2 \right) 4\pi r^2 dr, \quad (5.4)$$

avec $F = e/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0r^2$ et $F_0 = e/4\pi\varepsilon_0r^2$. On arrive facilement à l'expression finale

$$\Delta E_p = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 R} \left(\frac{1}{\varepsilon_r} - 1 \right), \quad (5.5)$$

et l'énergie de polarisation du cristal infini s'écrit donc

$$E_p = E'_p + \Delta E_p. \quad (5.6)$$

TAB. 5.1 – Paramètres de maille du cristal de pentacène (triclinique) et d'anthracène (monoclinique).

Pas du réseau (Å)	a	b	c
Pentacène ^a	7.9	6.06	16.01
Anthracène ^b	8.56	6.04	11.16
Angles de la maille (deg)	α	β	γ
Pentacène ^a	101.9	112.6	85.8
Anthracène ^b	90	124.7	90

^a Reference [81].

^b Reference [82]

Pour plus de précision on peut laisser tomber l'hypothèse de l'isotropie du continuum. Ainsi dans l'Eq. 5.5, à la place de la constante diélectrique ε_r , on utilise la constante diélectrique effective dans un milieu continu anisotrope

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2 (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}}{F \left(\arctan \sqrt{(\varepsilon_3 - \varepsilon_1) / \varepsilon_1}, \sqrt{\varepsilon_3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_2 (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)} \right)}, \quad (5.7)$$

où F est l'intégrale elliptique de première espèce, et $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ les composantes principales du tenseur diélectrique.

Avec les valeurs de polarisabilité des molécules des acènes trouvées dans la littérature et données dans le Tableau 5.2 cette procédure de calcul donne les énergies de polarisation

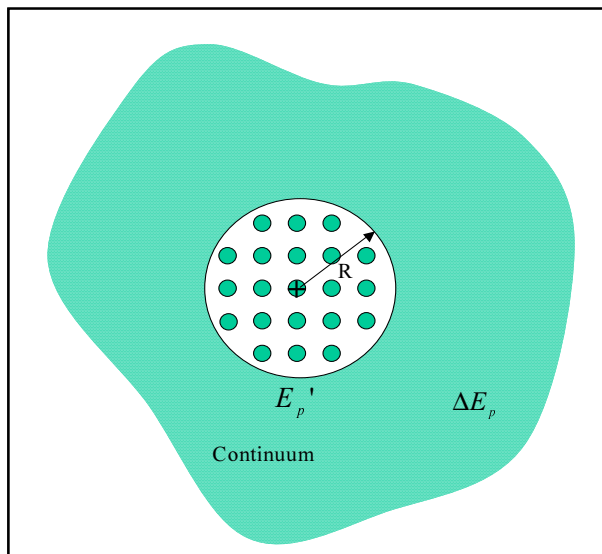


FIG. 5.3 – Contribution discrète et continue dans le calcul de l'énergie de polarisation.

TAB. 5.2 – Polarisabilité des molécules d'acènes en unité \AA^3 .

Tenseur de polarisabilité $\overleftrightarrow{\alpha}$	Nph ^a	Ac ^a	Tc ^a	Pc ^b
α_{LL}	21.5	33.9	48.2	91
α_{MM}	17.6	29.2	34.7	38
α_{NN}	10.1	12.9	15.6	17.7

^a Reference [84]^b Reference [83]

-1.2 , -1.5 , -1.7 , -1.9 eV respectivement pour le naphthalène, l'anthracène, le tétracène, et le pentacène.[85] Ces valeurs sont en accord avec les résultats de la Ref. [80] obtenu avec une méthode de calcul similaire sauf pour le pentacène qui n'a pas été traité dans cette dernière référence. En effet avec l'hypothèse des molécules ponctuelles et vu la polarisabilité élevée du pentacène, la méthode de calcul donne rapidement des divergences. Le cas du pentacène a été calculé dans la Ref. [85] dans le cadre d'un modèle non-linéaire où la polarisabilité est saturée pour les grandes valeurs du champ électrique. Dans des théories plus complexes les molécules ne sont pas ponctuelles et elles sont assimilées à un ensemble de points polarisables qui tiennent compte de l'extension finie des molécules.[83][86] Dans ce

travail nous avons opté pour une solution plus simple qui nous permet d'étendre les calculs à des cas réalistes plus compliqués (dans les dispositifs organiques) sans perdre l'essentiel de l'aspect quantitatif du phénomène de polarisation, tout en assurant la convergence.

TAB. 5.3 – Constante diélectrique du cristal d'anthracène et de pentacène.

Pentacène ^a	L	M	N
	5.336	3.211	2.413
Anthracène ^b	L	M	N
	4.04	3.07	2.49

^a Reference [83]

^b Reference [87]

Pour comprendre cette méthode, remarquons tout d'abord que la contribution continue de la coquille est en $1/R$ avec un facteur de proportionnalité lié à la constante diélectrique. Cette dernière est la constante diélectrique effective donnée par l'Eq. (5.7) avec les composantes du tenseur diélectrique du Tab. 5.3. Les polarisabilités de la molécule de pentacène au sein du solide sont ajustées par un facteur déterminé par la condition que, pour R grand, le comportement de l'énergie de polarisation des deux contributions est le même. De cette façon on raccorde le calcul microscopique (polarisabilité) au calcul macroscopique (permittivité) à grande distance. En effet d'un côté le calcul discret pour un nombre croissant de molécules à l'intérieur de la grappe sphérique donne E'_p (eV) = $-1.5 + 4.835/R(\text{\AA})$ que l'on peut obtenir en réajustant les polarisabilités de la manière suivante : $\alpha_{LL}/2.822$, $\alpha_{MM}/1.7$, $\alpha_{NN}/1.275$. À noter que le facteur de réduction obtenu rend compte aussi de l'anisotropie du cristal. De l'autre côté la contribution de la coquille donne ΔE_p (eV) = $-4.71/R(\text{\AA})$ pour $\varepsilon_{\text{eff}} = 2.9$. La somme des deux contributions donne une énergie de polarisation, $E_p = -1.5$ eV (Fig. 5.4) qui ne dépend presque pas de la taille de la grappe (du moins à partir de $N = 16$). Cette valeur de l'énergie de polarisation est à comparer à la valeur de -1.1 eV calculée avec les méthodes plus sophistiquées.[83][86] Pour l'anthracène l'accord est meilleur. En effet pour un réajustement de $\alpha_{LL}/1.71$, $\alpha_{MM}/1.3$, $\alpha_{NN}/1.054$, on trouve E'_p (eV) = $-1.263 + 4.77/R(\text{\AA})$. En prenant $\varepsilon_{\text{eff}} = 2.856$, on a ΔE_p (eV) = $-4.67/R(\text{\AA})$.

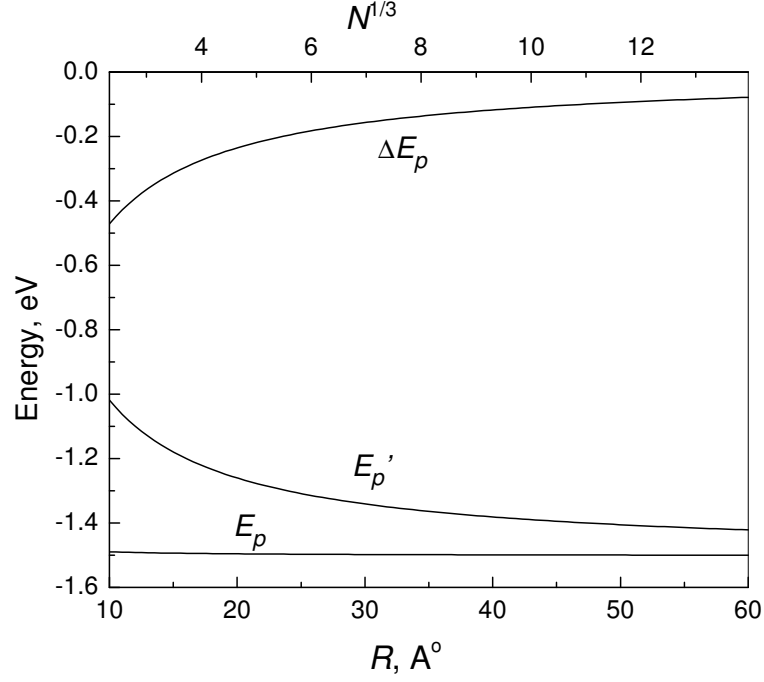


FIG. 5.4 – Énergie de polarisation discrète E_p' (contribution de la grappe sphérique) et continue ΔE_p (contribution de la coquille) en fonction du rayon R . L'axe du haut donne la correspondance en nombre de molécules de la grappe.

L'énergie de polarisation est alors $E_p = -1.26$ eV à comparer à la valeur -1.2 eV des Refs. [83][86].

5.4.3 Effet de la polarisation sur le transport

On a déjà mentionné que du fait de la faible valeur de l'intégrale de transfert le long de la direction c du cristal de pentacène le transport de charge s'effectuera vraisemblablement dans le plan (a, b) . On va discuter ici les effets de la polarisation électronique sur le transport dans ce plan. Lorsque la charge se déplace d'une molécule n à une autre $n + h$ l'énergie de polarisation change puisque, à cause de la symétrie du cristal, l'environnement moléculaire autour de la charge change. Cette variation qui est liée à la distribution des dipôles moléculaires induits, pose une certaine résistance au mouvement de la charge.

En effet on peut imaginer que la charge en se déplaçant traîne le nuage de polarisation électronique. Ceci conduit comme il a été démontré dans la Ref. [85] à une renormalisation de l'intégrale de transfert : $J = J_0 \exp(-S_0)$. Le plus important à retenir de ce dernier travail est qu'on démarrant d'un traitement quantique du problème de polarisation on aboutit à un problème renormalisé avec des paramètres calculables classiquement. Ainsi le paramètre S_0 est relié à la distribution de dipôles classiques (calculée plus haut) par les relations

$$S_0(h) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l=1}^3 (X_{i,l}(n) - X_{i,l}(n+h))^2 \quad (5.8)$$

$$X_{i,l} = \frac{d_{i,l}}{2\sqrt{\epsilon\alpha_{ll}}} \quad (5.9)$$

où ϵ , qui est de l'ordre de 1 eV, est la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de la molécule neutre. Ainsi pour la direction de transport $\mathbf{d}_2 = -\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$ l'intégrale de transfert correspondante (Fig. 5.1) est multipliée par un facteur 0.78. Cette réduction de l'intégrale de transfert est plus importante près des interfaces et en présence du désordre énergétique. Ces deux points sont discutés ci-dessous.

5.4.4 Polarisation aux interfaces

La fabrication de transistor à effet de champ avec des semiconducteurs organiques fait intervenir toujours des interfaces avec des matériaux diélectriques. Pour s'en rendre compte il suffit de se rappeler la structure du transistor discuté au chapitre d'introduction. Dans les transistors de pentacène le plan (a, b) du cristal est généralement parallèle à la surface de l'isolant diélectrique. Après formation du canal le transport de charge se fait donc dans le plan (a, b) . La couche du semiconducteur organique se présente alors en empilement de monocouches (voir Fig. 5.5) en nombre de 3 à 70 correspondant à des épaisseurs de 5 à 100 nm de pentacène. Pour étudier l'effet de la polarisation électronique dans le canal il faut bien sûr tenir compte des dipôles induits dans l'isolant diélectrique. Le nuage de polarisation électronique s'étend de part et d'autre de l'interface pentacène/diélectrique.

Supposons pour simplifier que la structure du diélectrique soit cubique simple où chaque nœud représente une molécule du diélectrique. Avec cette hypothèse la polarisabilité électronique est liée à la constante diélectrique haute-fréquence $\epsilon_{\infty,2}$ à travers la

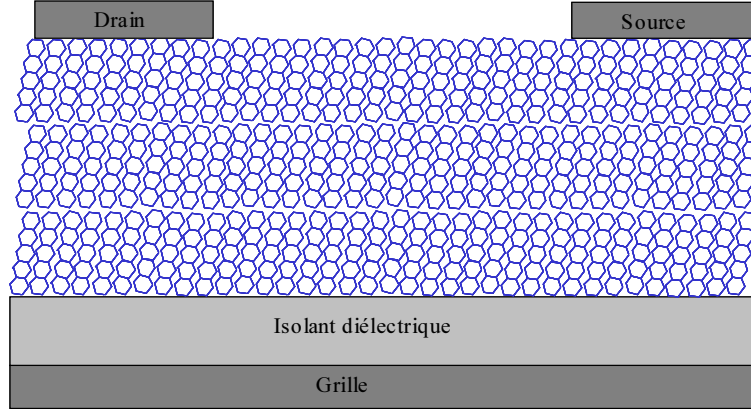


FIG. 5.5 – Structure d’un transistor de pentacène montrant l’empilement des monocouches dans la direction c du cristal.

relation de Clausius-Mosotti

$$\frac{\varepsilon_{\infty,2} - 1}{\varepsilon_{\infty,2} + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N \alpha_e, \quad (5.10)$$

$$N = \frac{\rho}{M} N_A. \quad (5.11)$$

Ici M et ρ sont respectivement la masse molaire et la densité du diélectrique, α_e la polarisabilité électronique, et N_A est le nombre d’Avogadro. Pour des raisons de symétrie le calcul discret est fait sur l’ensemble des molécules du pentacène et du diélectrique contenus dans la grappe cylindrique représentée sur la Fig. 5.6. Au-delà de la grappe cylindrique, la contribution du continuum est calculée par la méthode des images électrostatiques.[88] Le potentiel électrostatique au point P (Fig. 5.6) est donné par

$$\begin{cases} V_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1} \left(\frac{q}{R_1} + \frac{q'}{R_2} \right), & z > 0 \\ V_2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2} \frac{q''}{R_1}, & z < 0 \end{cases} \quad (5.12)$$

où $R_1 = \sqrt{\rho^2 + (d - z)^2}$, et $R_2 = \sqrt{\rho^2 + (d + z)^2}$. La charge image q' , et q'' sont données par

$$q' = - \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right) q, \quad (5.13)$$

$$q'' = \left(\frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} \right) q. \quad (5.14)$$

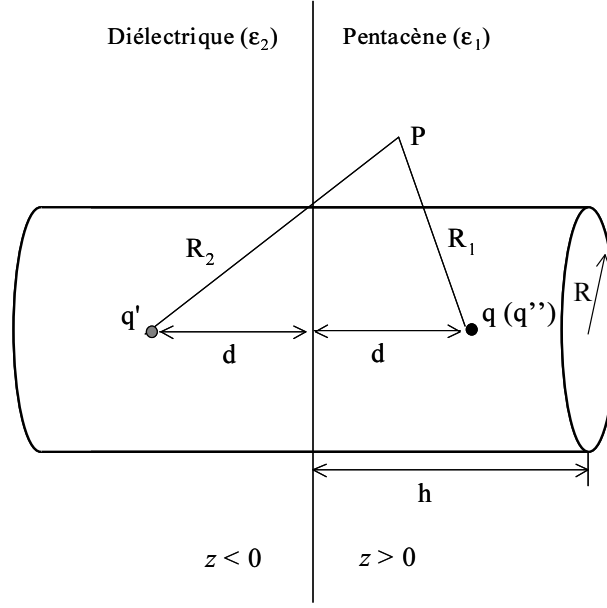


FIG. 5.6 – Calcul de l'énergie de polarisation près d'une interface avec un diélectrique par la méthode des images. L'image de la charge q est q' . Le point P est repéré par les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) . Le calcul discret est fait avec les molécules de la grappe cylindrique de rayon R et de hauteur $2h$.

Le champ électrique au point P est calculé en prenant le gradient du potentiel donné plus haut. La contribution continue ΔP est alors évaluée numériquement par l'intégrale donné dans l'Eq. (5.4) (en coordonnées cylindriques).

Sur la Fig. 5.7 nous comparons les résultats de calcul de l'énergie de polarisation près de l'interface avec un diélectrique avec notre modèle et le modèle continu classique. Dans ce dernier l'énergie de polarisation est inversement proportionnelle à la distance de l'interface ; soit

$$E_p(z) - E_p(\infty) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} \left(\frac{\epsilon_{\infty,2} - \epsilon_{\infty,1}}{\epsilon_{\infty,1}(\epsilon_{\infty,2} + \epsilon_{\infty,1})} \right). \quad (5.15)$$

On a supposé que la constante diélectrique du pentacène $\epsilon_{\infty,1}$ est complètement électronique. Pour le diélectrique de la Fig. 5.7, Ta_2O_5 , on a $\epsilon_{\infty,2} = 4.12$ et la constante diélectrique statique $\epsilon_{0,2} = 25$. Il est facile de se rendre compte que le champ électrique image, donné par le gradient de $E_p(z)$, est de l'ordre de grandeur du MV/cm et donc comparable au champ de grille du transistor. Il est important de noter que la force image

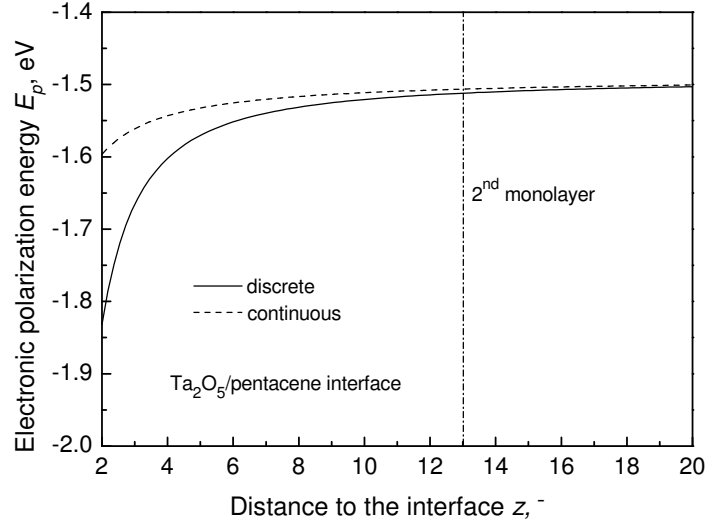


FIG. 5.7 – L'énergie de polarisation $E_p(z)$ ou potentiel image près de l'interface avec un diélectrique donnée dans le modèle continu classique et dans le modèle discret utilisé ici. Déjà sur la deuxième monocouche de pentacène l'effet de l'interface sur l'énergie de polarisation devient négligeable.

peut avoir un signe négatif, auquel cas la charge est repoussée loin de l'interface. Cette situation se rencontre lorsque la constante diélectrique de l'isolant est inférieure à celle du pentacène. C'est le cas des isolants de grille en matériaux polymères et du transistor à "air-gap".[73]

Avant d'aller plus loin nous allons discuter un effet qui va intervenir dans la suite des calculs. Une fois cet effet introduit, nous présenterons alors les résultats de calcul de l'énergie de polarisation et ses effets sur le transport dans le canal du transistor.

5.5 Distribution de la charge sur la molécule

À cause des champs électriques qu'elle ressent, la distribution de la charge sur une molécule située à l'interface avec l'isolant de grille diffère de celle qu'on rencontre dans le matériau massif. L'orbitale moléculaire est délocalisée et par conséquent la charge excédén-

taire peut se déplacer le long du squelette de la molécule formé par les atomes de carbone. En absence de forces extérieures la charge occupe en moyenne le centre de la molécule. Cependant près de l'interface avec le diélectrique la molécule de pentacène est soumise au gradient de potentiel image et au champ électrique de grille. Ces champs forcent le porteur de charge vers l'interface le conduisant ainsi à ressentir un gradient de potentiel plus fort. Pour calculer le déplacement de la position moyenne de la charge ainsi que son extension sur la molécule de pentacène on utilise un modèle à une charge. En effet, dans le cadre d'un modèle à liaison forte, on peut considérer la molécule de pentacène comme une paire de chaînes conjuguées à 11 sites où l est la distance intersites. Les composantes de la fonction d'onde du porteur de charge, ψ_n , sur les sites $n = 1, \dots, 11$ satisfont l'ensemble d'équations

$$E_0\psi_n = -t_{\parallel}(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - nlqF\psi_n - V(nl)\psi_n, \quad (5.16)$$

soumis aux conditions aux limites $\psi_0 = \psi_{12} = 0$ imposées aux deux bouts de la chaîne. Ici V est le potentiel image dont l'expression est déduite de la section 5.4.4, F le champ appliqué de grille, et t_{\parallel} l'intégrale de transfert intramoléculaire (intersites). On a pris la valeur 1 eV pour cette intégrale de transfert. A partir de la solution de ce système d'équations on obtient la fonction d'onde de l'état fondamental qu'on peut écrire dans la base des états propres de la chaîne sous la forme

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i=1}^{11} \psi_n |n\rangle. \quad (5.17)$$

La position moyenne de la charge sur la chaîne est alors donnée par

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^{11} n |\psi_n|^2. \quad (5.18)$$

En déplaçant la charge le long de la molécule de pentacène (Fig. 5.8), le champ d'interface la comprime en réduisant ainsi son extension. Ce changement de l'épaisseur du canal s'accompagne d'un changement de la largeur de bande pour la propagation de la charge. En effet, l'intégrale de transfert dans les acènes augmente avec le nombre de cycles de benzène (du naphthalène au pentacène).[89][90] On définit l'extension de la charge sur la molécule, σ_n , comme la largeur contenant 80% de la distribution de charge. Nous avons aussi choisi ici de considérer uniquement la direction de plus grande propagation comme

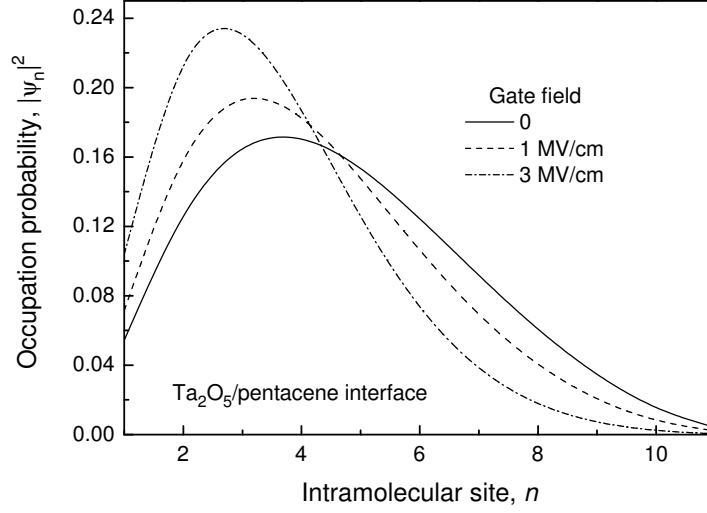


FIG. 5.8 – Variation de la position moyenne et de l’extension de la fonction d’onde de la charge pour le diélectrique Ta_2O_5 et pour différentes valeurs du champ de grille.

celle qui détermine la largeur de bande. La variation de l’intégrale de transfert induite par la variation de l’extension de la charge est représentée sur la Fig. 5.9.

5.6 Conséquences sur le transport dans le canal du transistor

5.6.1 Épaisseur du canal

L’un des paramètres importants dans la compréhension du mode de fonctionnement du transistor est l’épaisseur du canal. Ce paramètre est déterminé par plusieurs processus comme la force image qu’on a déjà discutée ou le polaron de Fröhlich qu’on discutera par la suite. Cependant pour donner une idée sommaire sur l’épaisseur du canal dans un transistor on va présenter ici les conclusions de la méthode classique de l’équation de Poisson à 1D. Cette équation est donnée par

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (5.19)$$

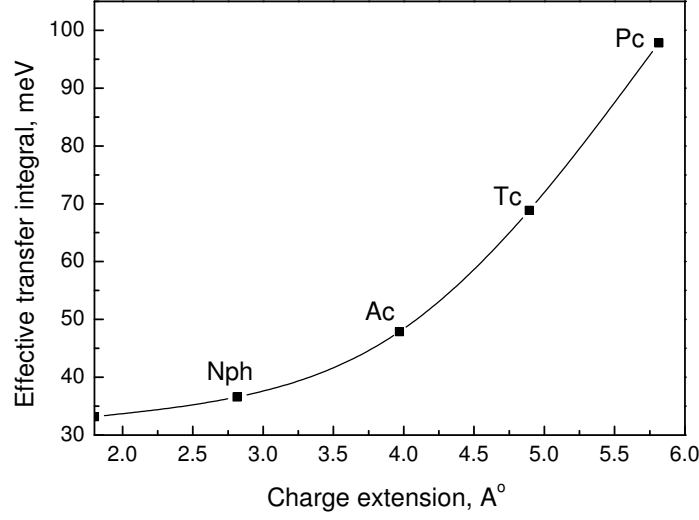


FIG. 5.9 – Variation de l'intégrale de transfert $J_{(b-a)/2}$, en fonction de l'extension de la charge sur la molécule.

et elle est soumise à des conditions aux limites sur le potentiel V . Malgré sa simplicité apparente cette équation ne possède pas de solution analytique. Pour plus de clarté on peut donner la solution approximative suivante[91]

$$n(x) = \frac{(C_i V_G)^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \left(1 + \frac{x}{\sqrt{2} L_D} \right)^{-2} \quad (5.20)$$

avec la longueur de Debye $L_D = \sqrt{2} k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r / q C_i V_G$. Une longueur de $\sqrt{2} L_D$ donne donc une estimation acceptable de l'épaisseur du canal. Pour des cas typiques la longueur de Debye varie de 0.1 à 1 nm, une valeur inférieure à l'épaisseur d'une monocouche de pentacène. Ainsi la conduction dans le canal du transistor se fait essentiellement dans la première monocouche près de l'interface avec l'isolant de grille. Il est plus réaliste de tenir compte de la structure lamellaire du semiconducteur organique comme le pentacène (Fig. 5.5). Dans ce cas le semiconducteur est considéré comme un empilement de monocouches diélectriques d'épaisseur d et de densité de charge surfacique s_i . L'équation de Poisson discrète, qui résulte d'un tel calcul, peut être résolue par itérations. Le cas à deux monocouches[92] et celui à plusieurs monocouches[91] montrent que pour des champs de

grille typiques la presque totalité des porteurs de charge est concentrée sur la première monocouche. Récemment[93] il a été montré expérimentalement que la mobilité des porteurs de charge dans le transistor de α -6T se sature rapidement avec le taux de recouvrement. Cette saturation survient dès la troisième monocouche confirmant ainsi le fait que seules les deux premières monocouches sont concernées par le transport de charge.

5.6.2 Polarisation et échelles de temps

Les propriétés de bandes du cristal de pentacène le long des différentes directions ont été calculées[89] dans l'approximation d'une seule particule. Dans la direction $\mathbf{d}_2 = -\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$ (Fig. 5.1) l'intégrale de transfert vaut $J = 100$ meV et donc un temps caractéristique $\hbar/J \simeq 4 \times 10^{-14}$ s pour la formation des ondes de Bloch à deux dimensions dans le plan (a, b) . Dans la direction c , le temps correspondant est 30 fois plus long que celui dans le plan. Ainsi le mouvement des porteurs se fait essentiellement dans le plan. Sachant de plus que la densité de charge est principalement concentrée dans la première monocouche (section précédente) on a choisi de se limiter uniquement à cette dernière dans la suite de notre discussion du transport dans le canal.

Les différentes valeurs de l'intégrale de transfert permettent de classer les différentes interactions subies par le porteur de charge dans le cristal organique. Ainsi pour des interactions rapides de temps caractéristique inférieur à \hbar/J , on peut supposer que le porteur de charge est localisé sur un site moléculaire. Dans le pentacène cette situation est applicable pour la polarisation électronique et le couplage au mode de vibration intramoléculaires incluant les modes à 1360 cm^{-1} de vibrations des chaînes de carbone. Du fait qu'elles sont plus rapides que la formation des ondes de Bloch, ces interactions rapides vont habiller le porteur de charge d'un nuage de polarisation ou d'un nuage de déformation du réseau. Les interactions lentes vont agir, quant à elles, directement sur les ondes de Bloch ou les états localisées. C'est le cas par exemple des phonons thermiques de libration qu'on peut donc considérer comme un désordre statiques (section 5.6.4). L'interaction du porteur avec les phonons de surface du diélectrique de grille est plutôt dans un régime intermédiaire.

Du fait qu'ils créent un nuage de polarisation (ou de déformation) autour des por-

teurs de charge, les processus rapides conduisent à une renormalisation de l'intégrale de transfert et par conséquent augmentent la masse effective des porteurs le long de toutes les directions du cristal. Dans les sections précédentes nous avons considéré la renormalisation due à la polarisation électronique. Dans ce qui suit nous allons aussi considérer l'interaction du porteur de charge avec les phonons de surface de l'isolant diélectrique. Ce polaron de surface de Frölich a été étudié dans le cas d'un cristal organique isotrope.[94] Dans la Ref. [95] nous avons revu ce problème pour une monocouche bidimensionnelle d'un cristal anisotrope.

5.6.3 Effets sur la conduction du canal

Les résultats de nos calculs[95] de la variation de l'intégrale de transfert effective dans le plan (a, b) de la première monocouche du semiconducteur organique sont montrés sur la Fig. 5.10 en fonction de la constante diélectrique de l'isolant de grille. Pour la deuxième monocouche nous avons trouvé un effet négligeable du diélectrique sur l'intégrale de transfert. En effet, dans ce cas, cette dernière conserve sa valeur dans le volume du semiconducteur organique. Les processus de renormalisations que nous avons considérés ont été introduit selon leurs temps caractéristiques du plus rapide au plus lent.

1. *Polarisation électronique* (J^I) : ces calculs ont été présentés en détails dans la section 5.4.4.
2. *Déplacement électronique* (J^{II}) : cet effet présenté dans la section 5.5 contribue grandement à la réduction de l'intégrale de transfert. En effet le décalage de la position moyenne vers l'interface augmente l'effet de l'interaction avec les molécules du diélectrique et la compression de l'extension de la charge diminue l'intégrale de transfert. Il faut noter cependant que des calculs récents de chimie quantique[96] suggèrent que ces effets sont complètement négligeables dans le pentacène où la distribution de charge reste parfaitement centrée au milieu de la molécule et garde une extension fixe même pour des champs de grille aussi intenses que 100 MV/cm. Dans ce cas $J_I = J_{II}$. Les résultats de la Fig. 5.10 ont été établis moyennant cette hypothèse que nous considérons comme plus juste pour le moment.

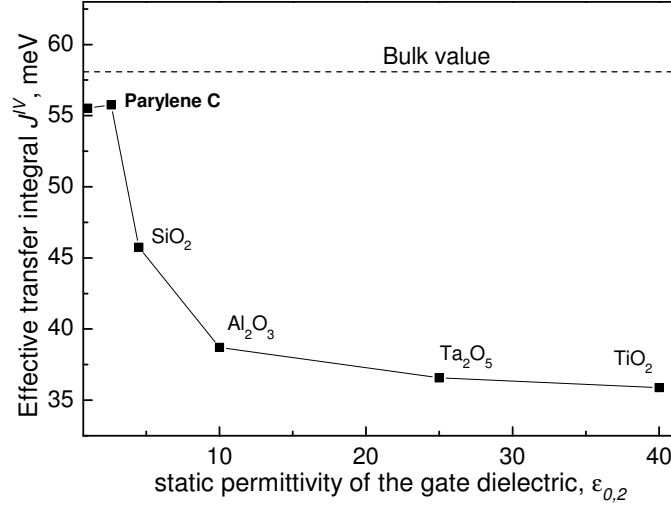


FIG. 5.10 – La plus grande intégrale de transfert pour la propagation de la charge près de l'interface avec l'isolant de la grille en fonction de la permittivité statique du diélectrique. Le porteur de charge se trouve sur la première monocouche du pentacène près de l'interface. La constante diélectrique haute-fréquence $\epsilon_{\infty,2}$ est 2.65 pour le parylène, 2.37 pour SiO₂, 3.1 pour Al₂O₃, 4.12 pour Ta₂O₅, et 6.5 pour TiO₂.

3. *Vibrations intramoléculaires* (J^{III}) : avec une énergie de 1360 cm⁻¹ ces vibrations sont fortement couplées au porteur puisque elles changent l'alternance des orbitales π de la molécule conjuguée. Ces interactions introduisent une renormalisation par un facteur de 0.75 indépendamment de la distance à l'interface et indépendamment du champ électrique de grille. Ces calculs sont présentés dans la Ref. [95].
4. *Polaron de Fröhlich à la surface de l'oxyde* (J^{IV}) : Les oxydes utilisés comme isolants de grille sont des matériaux polaires. Le porteur de charge près de l'interface est fortement couplé au mode de phonons qui module la liaison metal-oxyde. On considère ici l'interaction avec le diélectrique dans le cas où le mouvement est essentiellement à 2D dans le plan de la monocouche de pentacène avec un couplage électron-phonon modéré. En effet le temps de résidence dans une monocouche $\tau \sim \hbar/J_{\perp}$, où $J_{\perp} \sim 5$ meV est beaucoup plus grand que le temps requis pour pola-

riser le diélectrique et qui est donné par $2\pi/\omega_s$, où $\hbar\omega_s = 46$ meV dans Al_2O_3 . [97] Cependant, la fréquence des phonons $\hbar\omega_s$ est du même ordre de grandeur que l'intégrale de transfert dans le plan $J^{III} \sim 60$ meV. La fréquence ω_s est donnée par la formule

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2} (\omega_L^2 + \omega_T^2), \quad (5.21)$$

où ω_L et ω_T sont les fréquences de phonons longitudinale et transversale dans le volume. Les détails de ces calculs se trouvent dans la Ref. [95].

Tenant compte de tous les effets discutés plus haut, l'intégrale de transfert effective J_{IV} est donnée par

$$J_{IV} = J \left(\frac{J^I}{J} \right) \left(\frac{J^{II}}{J^I} \right) \left(\frac{J^{III}}{J^{II}} \right) \left(\frac{J^{IV}}{J^{III}} \right). \quad (5.22)$$

Il y a une évidence expérimentale de plus en plus manifeste de l'influence de la permittivité diélectrique de l'isolant de grille sur la mobilité des porteurs de charge dans le transistor organique à effet de champ. [98][99] Dans ces deux références les mobilités mesurées ont été de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour des semiconducteurs polymères et 1 à $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour un monocristal de rubrène. Dans les deux cas, en utilisant différents isolants de grille, on a remarqué que les mobilités décroissent systématiquement lorsque la constante diélectrique de l'isolant croît. Le fait que cette observation est valable pour le polymère et le monocristal, lesquels possèdent des mécanismes de transport de charge assez différents, suggère des effets liés aux interactions des charges dans le canal avec le diélectrique de la grille. Ces interactions peuvent causer une renormalisation de l'intégrale de transfert entre les molécules du canal offrant ainsi une explication des résultats expérimentaux des Refs. [98] et [99]. En effet dans le cas du transport cohérent la mobilité est proportionnelle à l'intégrale de transfert renormalisée tandis que dans le cas du transport par hopping dans les organiques désordonnés la mobilité est proportionnelle au carré de l'intégrale de transfert (voir par exemple Chap. 2, Eq. 2.4).

Discutons à présent nos résultats de la Fig. 5.10. En partant d'une valeur de l'intégrale de transfert de 97.5 meV, [89] l'intégrale de transfert effective devient 57 meV dans le volume du cristal de pentacène. [85] Cette valeur est réduite à 39 meV dans le canal du transistor avec Al_2O_3 comme isolant de grille, à 36.5 meV près d'une interface avec Ta_2O_5 , et à 36 meV près d'une interface avec TiO_2 . On retrouve la valeur dans le volume

du pentacène dans le canal du transistor avec le parylène comme isolant de grille. L'intégrale de transfert est donc réduite de moitié à travers tout l'intervalle de variation de la permittivité de l'isolant diélectrique. Ces résultats sont en accord uniquement qualitatifs avec les expériences décrites plus haut où sur le même intervalle de la permittivité la mobilité est réduite par un facteur 20 dans le transistor de monocristal de rubrène[99] voir plus pour les transistors à semiconducteur polymère.[98] Il reste néanmoins possible pour un changement d'un facteur 2 de l'intégrale de transfert de provoquer une variation plus importante de la mobilité. Nous discuterons plus tard cette possibilité.

Si l'on tient compte des effets liés à la compression de la fonction d'onde de la charge et au décalage de sa position moyenne, comme discuté plus haut, on obtient[95] une réduction de l'intégrale de transfert par un facteur 5 comme on peut le voir sur la Fig. 5.11. De plus la variation de l'intégrale de transfert avec la permittivité dépend cette fois-ci, comme on peut s'y attendre dans le cadre de cette hypothèse, du champ de grille. Une telle dépendance n'a pas été discutée dans les précédentes références où les mobilités mesurées pour les différents transistors correspondent à des champs de grille différents.

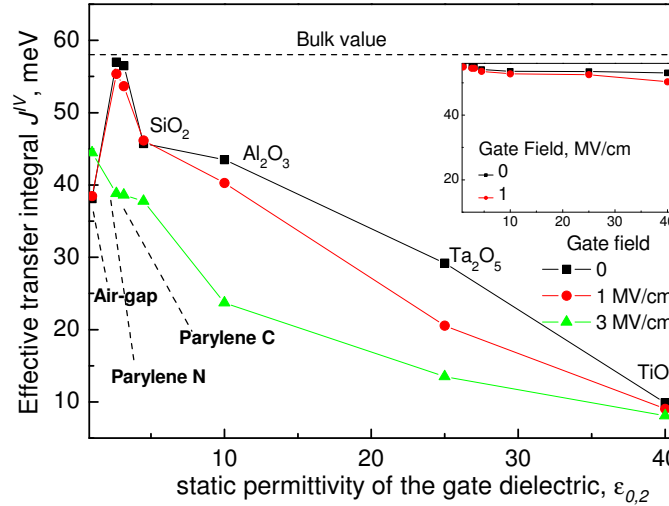


FIG. 5.11 – Mêmes résultats que ceux de la Fig. 5.10 calculés en tenant compte des effets expliqués dans la section 5.5.

Est-il possible que le désordre énergétique statique puisse changer nos précédents résultats sur l'intégrale de transfert près des interfaces ? On va discuter ce point dans la prochaine section en se limitant au désordre thermique dans les monocristaux d'acènes.

5.6.4 Polarisation électronique et corrélation

Le désordre le plus fréquent dans les monocristaux d'acènes est la libration des molécules. D'origine thermique ce désordre est caractérisé par une distribution de ± 3 degrés de l'orientation des molécules.[100] Des angles plus importants peuvent aussi résulter des défauts d'empilement, des dislocations ainsi que près des joints de grains. On suppose une distribution Gaussienne des orientations avec une variance $\Delta\theta$. Même dans le cas des librations thermiques ce désordre peut être considéré comme statique à l'échelle de temps \hbar/J des phénomènes de polarisation. Pour déduire la variance de la distribution des énergies de polarisations il faut donc faire une moyenne sur un ensemble de configurations des orientations des molécules. Ainsi pour $\Delta\theta = 3^\circ$ et un échantillonnage sur 4000 configurations on trouve la variance du désordre énergétique (diagonal) correspondant $\sigma = 20$ meV. Ce désordre dû aux variations des énergies de polarisation induit donc une variation du paramètre S_0 de l'intégrale de transfert, $\Delta S = 0.4\%$. Dans le domaine des angles modérés (inférieurs à 30°) la relation entre les variances est linéaire

$$\Delta S = \frac{\sigma}{\delta'}, \quad (5.23)$$

avec δ' un facteur de corrélation entre le désordre diagonal et le désordre non-diagonal (désordre lié aux variations de l'intégrale de transfert).[85] Dans le cadre du *modèle d'Anderson*[101], la relation entre l'amplitude du désordre diagonal et non-diagonal (à travers le paramètre δ') affecte directement la localisation des porteurs de charge. Un travail est en cours dans le Laboratoire (LOMM) pour explorer ces effets de localisation dans les acènes (thèse de J.D. Picon).

Comme l'énergie de polarisation est affectée par la nature des interfaces il est justifié de se demander si le facteur de corrélation n'en dépend pas. On a reporté sur les Figs. 5.12 et 5.13 les variances σ et ΔS en fonction de la variance de l'angle d'orientation $\Delta\theta$. On voit bien que les pentes sont presque les mêmes et par conséquent le facteur de corrélation a

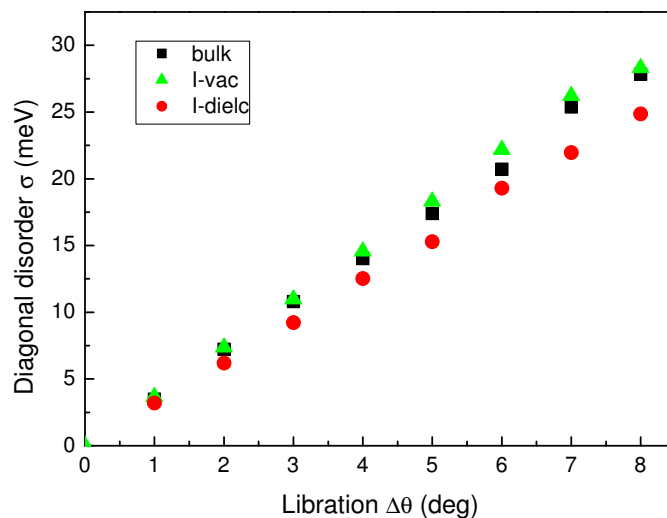


FIG. 5.12 – Variance du désordre diagonal σ en fonction de la variance de l'angle de libration $\Delta\theta$ dans le cas du "bulk", de l'interface avec le vide, et l'interface avec un diélectrique.

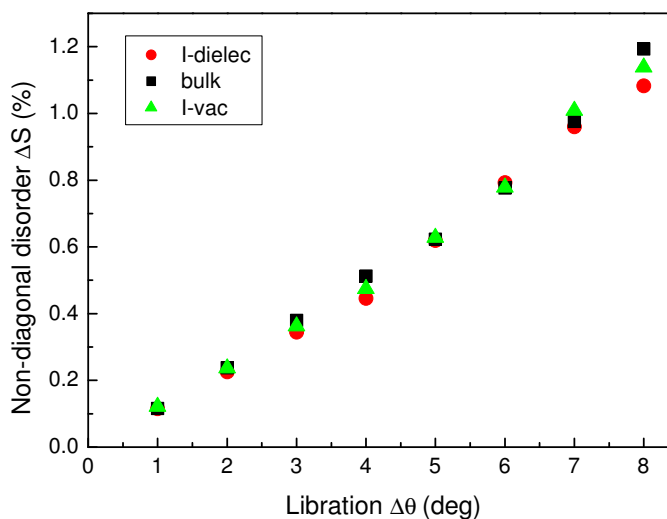


FIG. 5.13 – Variance du désordre non-diagonal ΔS en fonction de la variance de l'angle de libration $\Delta\theta$ dans le cas du "bulk", de l'interface avec le vide et avec un diélectrique.

la même valeur dans le volume du pentacène, près de l'interface avec le vide, ou près de l'interface avec un diélectrique. Ainsi le désordre thermique ne peut pas expliquer la forte décroissance de la mobilité pour les grandes permittivités du diélectrique de la grille.

5.7 Conclusion et perspectives

Nous avons étudié en détails les effets de polarisation sur l'intégrale de transfert dans le volume du cristal de pentacène et en particulier dans le canal d'un transistor de pentacène. Notre étude a montré que ces effets sont appréciables et qui peuvent induire les variations de mobilité observées expérimentalement. Il faut noter cependant que nous avons considérés une structure cristalline parfaite pour le semiconducteur organique et une interface parfaite avec l'isolant diélectrique. Les défauts de structure peuvent provoquer une diffusion des polarons et la mobilité s'en trouve affectée. D'un autre côté la relation générale entre l'intégrale de transfert et la mobilité est le point qui manque le plus dans ce travail et il n'est pas exclu que des changements modestes de l'intégrale de transfert puissent avoir des conséquences importantes sur la mobilité. D'autres voies peuvent être explorées pour interpréter les expériences du monocristal.[95] Par exemple Il a été démontré récemment que même un monocristal de pentacène peut avoir des défauts qui induisent une queue exponentielle dans la distribution énergétique des sites moléculaires.[102] Ces états, qui sont plus nombreux près des interfaces que dans le volume du semiconducteur, agissent comme des pièges pour le transport de charge qui ressemble plus dans ce cas au transport par saut. Avec l'augmentation de la permittivité de l'isolant diélectrique et par conséquent l'augmentation des champs électriques d'interfaces les porteurs de charge sont de plus en plus contraints à explorer une région de la densité d'états contenant un nombre plus important de pièges. Ceci peut expliquer la forte décroissance de la mobilité en fonction de la constante diélectrique et la similarité, du moins qualitative, entre le transistor à monocristal et le transistor à polymère.

Annexe A

Problèmes liés à l'interface avec les électrodes

L'interface entre un métal et un semiconducteur organique est très riche en phénomènes physiques. Dans la section 4.2.2 on a supposé (implicitement) dans le modèle de Schottky que les niveaux du vide du métal et de l'organique sont alignés. Ainsi la barrière énergétique du contact est simplement la différence entre la fonction de travail du métal et le niveau moléculaire. Des corrections à cette barrière ont été considérées à savoir les effets Colombiens et la force image. Cependant cette situation est loin d'être aussi simple. Expérimentalement il s'est avéré que le contact métal-organique est souvent accompagné par la formation d'un dipôle à l'interface. La détermination expérimentale des niveaux énergétiques est basée sur la définition du niveau du vide comme le niveau de l'électron au repos juste en dehors du solide. Ce niveau reste sous l'influence du potentiel du solide et est différent de la définition théorique qui implique une séparation infinie entre l'électron et le solide. La formation d'un dipôle à l'interface conduit donc à des niveaux du vide différent pour le métal et l'organique (Fig. A.1).

Les Figs. A.3 et A.2 montre des mesures expérimentales du potentiel de surface d'une couche de matériau organique (α NPD et CuPc respectivement) déposée sur de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Sur chaque figures les deux courbes se rapportent aux cas avec ou sans traitement avec plasma oxygène. Ce traitement est souvent utilisé pour le nettoyage et l'activation des substrats avant la déposition de l'organique.

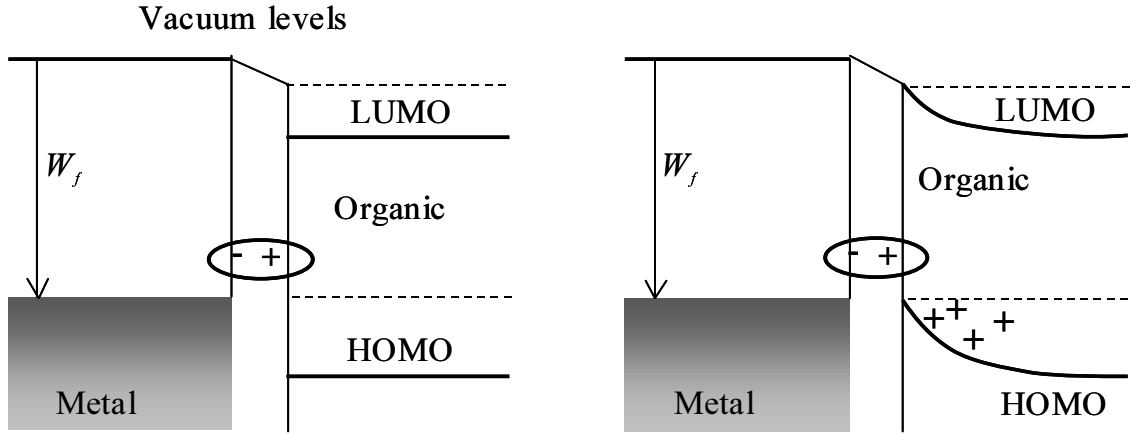


FIG. A.1 – Niveaux énergétiques du système métal/organique. A gauche : formation de dipôle d'interface ; à droite : dipôle d'interface et charges d'espace.

Pour analyser ces résultats expérimentaux considérons un modèle à une dimension où V_s est le potentiel sur la première monocouche organique. Le potentiel sur la surface libre de l'organique est noté V_d et d est l'épaisseur de la couche organique. Comme condition aux limites on suppose que le champ électrique est nul sur la surface libre de l'organique. La résolution de l'équation de Poisson pour ce problème donne alors le potentiel de l'organique à une distance x de l'interface

$$V(x) = V_d \pm k_B T \ln \left(1 + \tan \left[\frac{x-d}{2L_D} \exp \left(\frac{|V_d|}{2k_B T} \right) \right]^2 \right). \quad (\text{A.1})$$

Ici le signe plus (moins) s'applique à l'accumulation des trous (électrons). La longueur d'écran L_D est donnée par

$$L_D = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T / 2e^2 n_i}, \quad (\text{A.2})$$

avec n_i la densité des porteurs. Les variables : V_s , V_d , et d doivent vérifier la relation

$$d = 2L_D \exp \left(\frac{-|V_d|}{2k_B T} \right) \arctan \sqrt{\exp \left(\frac{|V_d - V_s|}{k_B T} \right) - 1}. \quad (\text{A.3})$$

On considère que le potentiel total est la somme des chutes de potentiel dues à la formation de dipôle, Δ , et celle due aux charges d'espace dans l'organique. Le potentiel dû au dipôle d'interface est pris comme le potentiel de surface de l'organique pour une épaisseur

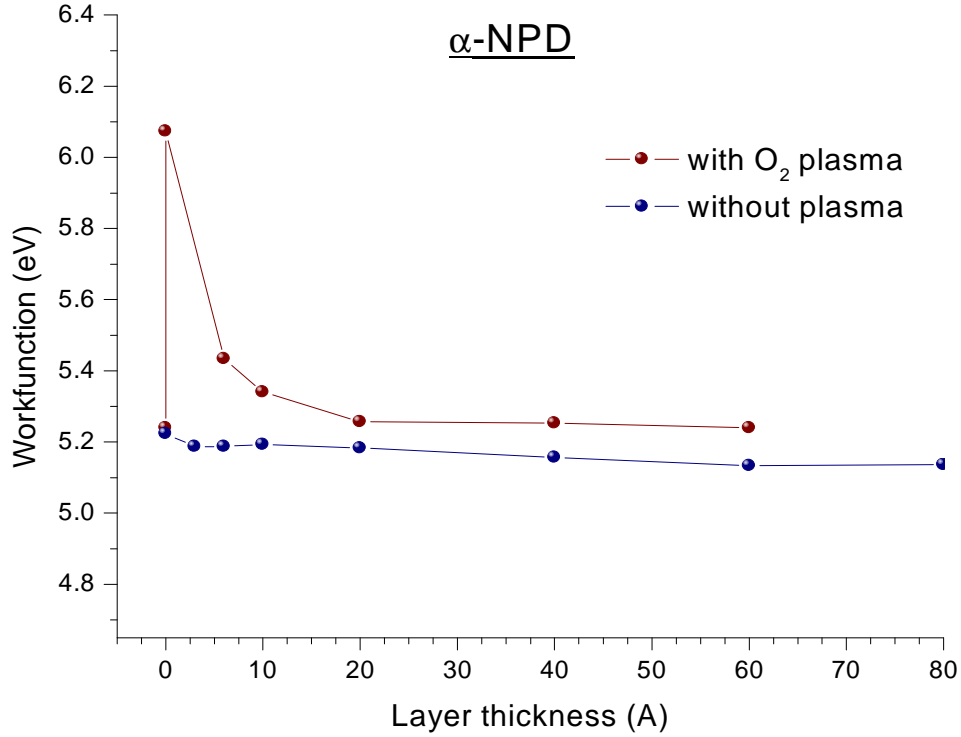


FIG. A.2 – Potentiel de surface mesuré par la sonde de Kelvin en fonction de l'épaisseur de la couche organique de α NPD (aimable autorisation de D. Berner et Ph. Bugnon).

d'une monocouche. La densité surfacique de charge, ρ_s , du dipôle peut être calculée avec la formule du condensateur plan : $V_s/a = \rho_s/\varepsilon_0\varepsilon_r$; où a est l'épaisseur de la première monocouche.

Le cas de α NPD : En prenant 5 Å pour l'épaisseur de la première monocouche la chute de potentiel due à la formation de dipôle entre le métal et la monocouche organique est 0.64 eV avec traitement plasma et 0.038 eV sans traitement plasma. Ces dipôles correspondent à des densités de charge de surface de 11.3 mC/m² et 0.67 mC/m² respectivement. La plus grande valeur du dipôle après traitement plasma implique un plus grand échange de charges entre la monocouche organique et le métal. Pour ce même cas la densité de charges d'espace calculée à partir des Eqs. (A.2), (A.3) est $4.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas sans traitement plasma elle est presque nulle, en accord avec la très faible concentration

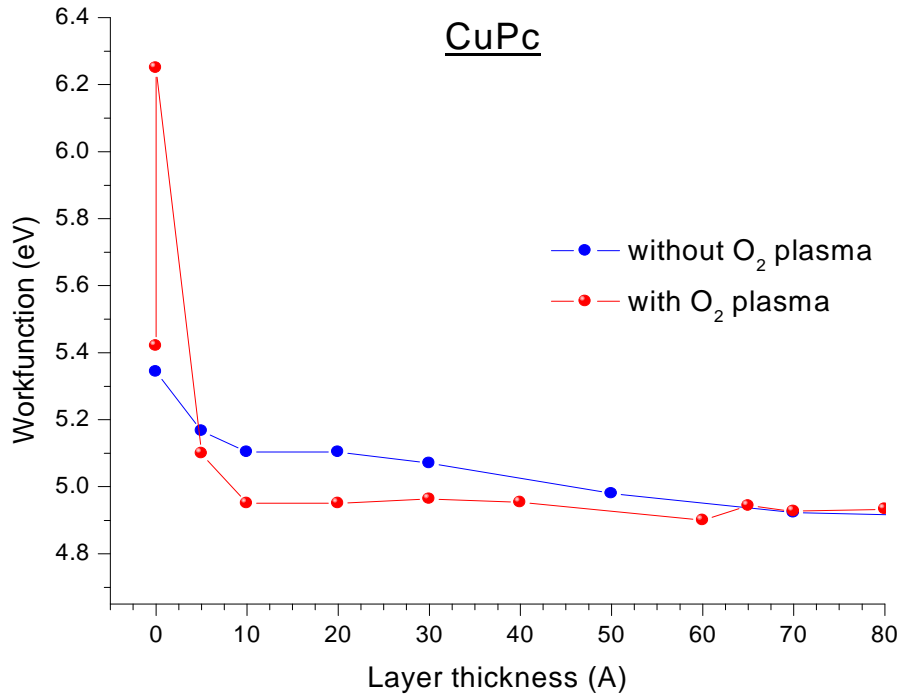


FIG. A.3 – Potentiel de surface mesuré par la sonde de Kelvin en fonction de l'épaisseur de la couche organique de CuPc (aimable autorisation de D. Berner et Ph. Bugnon).

thermique des porteurs de charges dans α NPD. Ceci indique une possibilité d'un dopage type (p) de l'organique par les molécules d'oxygène. En effet lors de l'évaporation de l'organique sur l'ITO traité avec plasma O₂, les molécules d'oxygène peuvent diffuser dans l'organique.

Le cas de CuPc : Pour cette molécule on a pris 15 Å pour l'épaisseur de la première monocouche. Pour le cas avec plasma le dipôle est important, 1.32 eV (comparé à 0.24 eV pour le cas sans plasma), ce qui correspond à une densité de charge de surface de 7.76 mC/m². Les effets de charges d'espace sont plus faibles que dans le cas sans plasma. Ceci est peut être dû au fait que le dipôle entre CuPc et ITO/O₂-plasma est tel que la face positive se trouve dans l'organique. Il est donc possible, compte tenue du dopage avec O₂, que toute la charge positive est compensée et il ne restera pas beaucoup de charge négative pour l'écrantage dans le volume de l'organique.

Ces calculs peuvent être perfectionnés en considérant les effets discrets à une dimension comme dans MOLED[43] et même à trois dimension comme dans la Ref.[42] La contribution du dipôle d'interface ainsi que celle des charges d'espace peuvent être considérées de la même façon.

A la fin on fait juste remarquer que même si MOLED ne considère pas ces effets importants du contact métal/organique cela ne pose pas un problème majeur pour la simulation. En effet tous ces effets peuvent être résumés dans la valeur du niveau de Fermi du métal et celle du niveau moléculaires (LUMO ou HOMO). La valeur de la barrière énergétique à l'injection est, par contre, le paramètre déterminant dans la simulation.

Annexe B

Publications dans le cadre de cette thèse

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **100**, 033702 (2006)

Investigation of the charge transport through disordered organic molecular heterojunctions

H. Houili

Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland

E. Tutiš

Institute of Physics, Bijenička cesta 46, P.O. Box 304, HR-10000, Zagreb, Croatia

I. Batistić

Department of Physics, Faculty of Science, Bijenička cesta 32, University of Zagreb, P.O. Box 331, HR-10002 Zagreb, Croatia

L. Zuppiroli

Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland

(Received 5 January 2006; accepted 7 June 2006; published online 3 August 2006)

We present a three-dimensional multiparticle Monte Carlo (3DMPMC) simulation of hopping transport in disordered organic molecular media. We used this approach in order to study the charge transport across an energetically disordered organic molecular heterojunction which is known to strongly influence the characteristics of the multilayer devices based on thin organic films. The role of the energetic disorder and its spatial correlations, which govern the transport in the bulk, are examined here for the bilayer homopolar system where the heterojunction represents the bottleneck for the transport. We study the effects of disorder on both sides of the heterojunction, including the effects of the spatial correlation within each material and among the layers. The 3DMPMC approach allowed us to correctly tackle the effects of the Coulomb interaction among carriers in the region where the charge accumulation in the device is particularly important and the Coulomb interaction most pronounced. The Coulomb interaction enhances the current by increasing the electric field at the heterojunction as well as by affecting the thermalization of the carriers in front of the barrier. In order to build a rather comprehensive picture of the hopping transport over the homopolar heterojunction, we supplemented the MC simulations by a master equation (ME) calculation.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: [10.1063/1.2222041](https://doi.org/10.1063/1.2222041)]

I. INTRODUCTION

The physical processes governing the devices which are based on thin organic amorphous films have been the subject of significant interest during the last decade.¹ Such investigations include the charge transport, exciton creation, and electron-hole recombination in strong electric fields on the order of 1 MV/cm. These and other processes form the basis of the functioning of present and forthcoming organic electronic devices. As these devices are usually composed of more than one organic material, organic heterojunctions are widely found. It is established, both in experiments and in some elaborate device model simulations, that the heterojunctions play the major role in the device characteristics.^{2–8} The structure of the heterojunction affects the efficiency, electric characteristics of the device, and its durability. Therefore, the study of the electronic processes at organic heterojunctions is essential for the proper understanding of the whole device. In spite of that, very few theoretical works were devoted to the study of the organic heterojunctions. In contrast, numerous theoretical investigations of the effect of disorder and correlations on injection and charge mobility within the bulk are available in the literature.^{9,10} Thus, it was established that, in disordered molecular materials and polymers, charge transport proceeds via electron (hole) hopping

among LUMO (HOMO) molecular states. The occupancy of HOMO and LUMO orbitals changes as the device is switched on. First, extra electrons and holes are introduced from the injecting electrodes onto neighboring molecules. As the carriers spread further into the bulk, they reach the heterojunctions where they are generally blocked. In fact the most important characteristic of a heterojunction is the difference of LUMO (low unoccupied molecular orbital) and/or HOMO (high occupied molecular orbital) levels between different molecular species. This difference often shows as the energy barrier for the electrons (holes) entering the material with a higher (lower) LUMO (HOMO) level. These energy barriers almost regularly occur in multilayer structures of organic light emitting diodes (OLED's), where lower LUMO materials near the cathode, which facilitate electron injection, meet the higher LUMO materials inside the device which are more appropriate for light emission. Similarly, one encounters the energy barrier for holes at heterojunctions closer to an anode. This stepwise injection, with intermediate materials between the electrode and the electroluminescent material, is known to facilitate the charge inflow into the device. However, it also happens that, in that way, the bottleneck for charge transport moves from the electrodes towards the organic heterojunctions. The latter then dominate the electric characteristics of organic multilayer structures. The

0021-8979/2006/100(3)/033702/12/\$23.00

100, 033702-1

© 2006 American Institute of Physics

Downloaded 31 Aug 2006 to 128.178.177.71. Redistribution subject to AIP license or copyright, see <http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp>

FIG. B.1 –

Charge transport across organic-organic interfaces in organic light-emitting diodes

H. Houili

*Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland.*

E. Tutiš

*Institute of Physics, Bijenička cesta 46,
P.O. Box 304, HR-10000, Zagreb, Croatia.*

L. Zuppiroli

*Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland.*

Abstract

The process of hopping transport across organic heterojunctions is critical to the function of organic light-emitting diodes (OLED) and many other currently developed organic electronic devices. We consider the case of a hole-only or homopolar heterojunction with Gaussian energetic disorder. We cross-compare the results of our previous multiparticle Monte Carlo simulator to results of the pioneering analytic hopping model of Arkhipov and coworkers [V.I. Arkhipov et al. J. Appl. Phys. **90**, 2352 (2001)]. This comparison made it possible to point out and correct some shortcomings of the latter model. This includes the new definition of the injection level at the heterojunction, which brings orders of magnitude change to the current with respect to values obtained for previously used injection levels. Further insight, related to the backward-to-forward hopping ratio at the heterojunction, also brings about the order of magnitude correction for the current. We end up with a rather complete and cross-verified analytical description of the charge transport across energetically disordered homopolar heterojunctions.

PACS numbers: 73.61.Ph, 73.20.At, 72.20.Ee, 05.10.Ln

Available online at www.sciencedirect.comComputer Physics
Communications

Computer Physics Communications 156 (2003) 108–122

www.elsevier.com/locate/cpc

MOLED: Simulation of multilayer organic light emitting diodes [☆]

H. Houili ^a, E. Tutiš ^b, H. Lütjens ^{c,*}, M.N. Bussac ^c, L. Zuppiroli ^a

^a *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland*

^b *Institute of Physics, P.O. Box 304, Zagreb, Croatia*

^c *Centre de Physique Théorique, UMR-7644 du Centre National de la Recherche Scientifique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau cedex, France*

Received 20 June 2003; accepted 26 August 2003

Abstract

MOLED solves the dynamics of electrons and holes in multilayer Organic Light Emitting Diodes (OLED). The carriers are injected on the positive and negative electrodes of the device by tunneling through a potential barrier. Thermal excitation processes across the barrier are also included. In the interior of the device the electron–hole recombination occurs when the two carriers are close enough, according to a model inspired from the one of Langevin. A fraction of these recombined pairs gives photons. The charge transport inside the organic material occurs through hopping. Several choices of mobility formulae are available in the code. MOLED can be used for OLEDs with an arbitrary number of layers. The output consists of numerous fields that describe the device performance. For example, there are the current, the recombination and the charge density distributions, the electric field distribution, the current-voltage characteristics and the device internal quantum efficiency.

Program summary

Title of program: MOLED

Catalogue identifier: ADSEG

Program summary URL: <http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/ADSEG>

Program obtainable from: CPC Program Library, Queen's University of Belfast, N. Ireland

Operating systems under which the program has been tested: Unix, Linux

Programming language used: FORTRAN 90

Memory required to execute with typical data: 2 MB

No. of bytes in distributed program: 26 942

No. of bits in a word: 64

Peripherals used: permanent disk storage

No. of lines in distributed program, including test data, etc.: 3695

Distribution format: tar gzip file

Nature of the physical problem: Injection of electrons and holes into an organic electroluminescent material occurs through tunneling from metal electrodes. The transport of carriers inside the molecular medium proceeds by hopping from one molecule

[☆] This paper and its associated computer program are available via the Computer Physics Communications homepage on ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00104655>).

* Corresponding author.

E-mail address: hinrich.lutjens@cph.t.polytechnique.fr (H. Lütjens).

Review Article

Insights into OLED functioning through coordinated experimental measurements and numerical model simulations***D. Berner^{*,1}, H. Houllif², W. Leo¹, and L. Zuppiroli²**¹ CFG S.A. Microelectronic, 1110 Morges, Switzerland² Laboratory of Optoelectronics of Molecular Materials, EPFL/IMX, 1015 Lausanne, Switzerland

Received 25 August 2004, revised 19 October 2004, accepted 20 October 2004

Published online 27 December 2004

PACS 72.80.Le, 73.40.Lq, 73.61.Ph, 81.05.Lg, 85.60.Bt, 85.60.Jb

We present some typical applications of our device simulation model “MOLED” which has proven to be a very useful tool for obtaining insight into the functioning of multi-layer organic light-emitting devices (OLED’s). Our general approach consists of combining experimental measurement and numerical device modelling in a deliberate and coordinated way. Taking a step-by-step, evolutive approach, starting with simple single layer devices and gradually moving up to more complex multi-layer architectures with a partially doped emission layer, we could progressively determine unknown parameters in the model and at the same time shed light on specific aspects of OLED functioning. For example, electrode characterization was done by measuring and modeling single layer devices with different electrode materials, while the simulation of time of flight signals gave us insight into the transient state and the effects of correlated disorder on the macroscopic mobility. The internal electric field in multi-layer OLED’s could also be investigated by varying the thicknesses of the hole transport and electron transport layers.

Applying this method to the standard OLED device structure that has received broad attention in the literature, we have found a number of surprising results. From our experiments, we have demonstrated that the average electric field inside the hole transport layer is larger than or equal to the average field in the emission layer over the entire current range. The device simulations fully clarify the situation, giving insight into the space charge effects as well as the hole and the electron current distributions in the device. In particular, we found that there is a leakage of unrecombined holes towards the cathode at low voltages. We also found a strong variation of the electric field in the Alq₃ layer due to space charge effects. By using the laser dye derivatives DCM-TPA with electron trapping capabilities and DCM-II with both electron and hole trapping capabilities as dopants in a standard OLED architecture, we could study the effect on transport and emission characteristics. In the case of the exclusively electron trapping dopant, a blue-shift of the emission color with increasing bias is observed which we find is due to a splitting of the recombination zone.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

Flat panel displays play a key role in the design of many if not most modern electronic products today. Certainly the most “visible” component of any product, the display must meet an ever increasing range of requirements. As the communication interface between man and machine, the display is called upon to communicate large quantities of information. Resolution, color, brightness, angle of view, response time

* See also the special issue “Physics of Organic Semiconductors”, phys. stat. sol. (a) **201**, No. 6 (2004).** Corresponding author: e-mail: dettlef.berner@epfl.ch, Phone: +41 21 693 43 30, Fax: +41 21 693 44 70

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **100**, 023702 (2006)**Polarization effects in the channel of an organic field-effect transistor**H. Houili, J. D. Picon, and L. Zuppiroli^{a)}*Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland*

M. N. Bussac

Centre de Physique Théorique, UMR-7644 du Centre National de la Recherche Scientifique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex, France

(Received 27 October 2005; accepted 24 April 2006; published online 17 July 2006)

We present the results of our calculation of the effects of dynamical coupling of a charge carrier to the electronic polarization and the field-induced lattice displacements at the gate interface of an organic field-effect transistor (OFET). We find that these interactions reduce the effective bandwidth of the charge carrier in the quasi-two-dimensional channel of a pentacene transistor by a factor of 2 from its bulk value when the gate is a high-permittivity dielectric such as (Ta_2O_5), while this reduction essentially vanishes using a polymer gate insulator. These results point to carrier effective bandwidth as a possible trigger of the dielectric effects on the mobility reported recently in OFETs.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2214363]

I. INTRODUCTION

Organic field-effect transistors (OFETs) with high charge-carrier mobilities are essential components for high-speed organic electronic applications. For this reason, it is of crucial importance to unravel the origin of charge transport in these devices. Several experimental studies have shown that the difference in the charge-carrier transport observed in bulk organic semiconductors and within the quasi-two-dimensional channel near the gate-insulator interface in OFETs is associated with the effects of disorder and interfacial traps.^{1–4} More intriguing is a growing body of evidence demonstrating the strong influence of the dielectric permittivity of the gate insulator on the charge-carrier mobility in OFETs.^{5,6} Veres *et al.*⁵ have studied the case of triarylamine polymer transistors in which measured mobilities well below $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}$ can be unambiguously attributed to hopping between localized states. On the other hand, Stassen *et al.*⁶ obtained much higher values, from 1 to $20 \text{ cm}^2/\text{V s}$, in single-crystalline rubrene transistors in which conduction is more intrinsic. A surprising finding in both cases is the drastic decrease of the mobilities as the dielectric constant of the gate insulator is increased systematically using different dielectric materials. Such observation in devices governed by vastly different charge-transport mechanisms strongly suggests an effect due to the interactions of the charge carriers with the gate dielectric. These interactions can lead to the renormalization of the bare transfer integral of the charge carriers in the conducting channel of OFETs, providing one of the ingredients for the explanation of the observed dielectric effects on the mobility as reported in Refs. 5 and 6. In fact, in the case of coherent charge transport, the mobility is proportional to the renormalized transfer integral, while in the case of nonadiabatic hopping it is proportional to the square of the renormalized transfer integral.⁷

In this work, we present a theoretical calculation of the renormalized transfer integral of charge carriers in the conducting channel of OFETs by looking at two important interactions experienced by charges at the interface of an organic semiconductor with a dielectric material. The first one, purely electronic in origin, is the image force due to the polarization discontinuity at the gate dielectric interface. The second involves the Coulomb interaction of the charge carriers with surface polar phonons of the dielectric. To illustrate the basic concepts of our calculations and their general applicability to any organic semiconductor, we choose pentacene as a model system since its lattice structure, bandwidth, polarizabilities, and Huang-Rys factors are well-known compared with other organic semiconductors. We find that, in pentacene, the cumulative effect of the electronic and surface-lattice polaronic interactions is to reduce the transfer integral by a factor of 2 as the relative static dielectric constant of the gate materials is varied from 1 to 25.

In the experiment concerning single crystals of rubrene,⁶ the dielectric effect on the mobility is stronger. This result is not necessarily inconsistent with our theoretical calculations. We will suggest that narrowing the band by a factor of 2 can trigger various effects on the mobility including Anderson localization, for example, the effects of which are strongly nonlinear with the bandwidth.

In the cases of disordered organic semiconductors with localized states, when transport is controlled by trapping and detrapping processes at the gate interface, another nonintrinsic mechanism can also be envisaged. The dielectric constant dependence might occur through modification of the energetics and distribution of shallow trap states in the gap by the presence of a polarizable interface.

In the present paper we focus on the renormalization of the transfer integral which triggers the mobility dependence on the dielectric constant.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: libero.zuppiroli@epfl.ch

Conclusion

En utilisant des modèles de simulation numérique, nous avons présenté une étude du transport de charges dans les semiconducteurs organiques en considérant plus particulièrement les diodes organiques électroluminescentes et les transistors à effet de champ. Nous avons d'abord discuté les effets du désordre énergétique corrélé sur la mobilité des porteurs de charge. Nous nous sommes intéressés aux interfaces organique-organique dans les diodes électroluminescentes. Nous avons élaboré un code de simulation de Monte Carlo à trois dimensions qui tient compte des sauts de plusieurs particules et des interactions Coulombiennes entre elles. Nous avons trouvé que le courant de la diode diminue quand le désordre énergétique augmente du fait de la thermalisation des porteurs de charge. En effet près de l'interface organique-organique les particules rencontrent souvent des barrières d'énergie et donc restent suffisamment longtemps à cet endroit pour atteindre l'équilibre thermique. Dans les densités d'états caractérisant les matériaux organiques, le niveau d'équilibre est situé en dessous du niveau moyen des molécules. La barrière à l'injection se trouve ainsi augmentée. Nous avons surtout montré que le niveau énergétique d'injection est différent à la fois du niveau de Fermi des particules et du niveau d'équilibre thermique. La répulsion Coulombienne qui interdit qu'une molécule soit occupée par plus d'un porteur de charge donne un niveau d'injection plus élevé que celui obtenue par l'approximation classique de Boltzmann. Les effets Coulombiens à longue-portée augmentent le champ électrique à l'interface et par conséquent le courant de la diode. Cependant cette augmentation est bien plus faible que celle prévue par les modèles unidimensionnels. Nos résultats de simulation de Monte Carlo sont corroborés par un modèle analytique.

La deuxième partie de la thèse traite des modèles à une dimension pour la simulation des diodes organiques électroluminescentes. Nous avons décrit en particulier le code de

simulation MOLED développé au Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires et nous l'avons utilisé pour l'étude de transport de charges dans les diodes. Nous avons simulé les expériences de temps de vol utilisées pour la mesure de la mobilité. Nous avons pu ainsi retrouver la loi Poole-Frenkel de la mobilité lorsque le matériau organique est énergétiquement désordonné. Nous avons exploré deux différents cas de corrélations énergétiques ainsi que la transition, quand la température diminue, d'un régime de transport non-dispersif vers un régime dispersif.

Finalement nous avons discuté les perspectives de notre travail dans chaque partie séparément. Nous estimons par exemple que l'utilisation d'une simulation "hybride" avec le Monte Carlo et le code MOLED est très prometteuse. En effet les processus physiques déterminants peuvent être traités correctement avec le Monte Carlo sans perdre l'efficacité de MOLED à manipuler la complexité de la structure de la diode. L'introduction des pièges dans la densité d'états du semiconducteur du transistor organique ainsi que l'utilisation du Monte Carlo peuvent aussi apporter d'autres ingrédients pour une compréhension plus complète de l'influence de la polarité du diélectrique de grille sur les propriétés de transport de ce type de composant organique.

Bibliographie

- [1] S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [2] Z. V. Vardeny, A. H. Heeger, A. Dodabalapur, *Synth. Met.* **148**, 1 (2005).
- [3] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
- [4] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **94**, 171 (1982).
- [5] C. W. Tang and S. A. VanSyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [7] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, and F. Garnier, *Solid State Commun.* **72**, 381 (1989).
- [8] J. Simon, private communication.
- [9] M. N. Bussac, L. Zuppiroli, *Phys. Rev. B* **54**, 4674 (1996) ; **55**, 15587 (1997).
- [10] M. N. Bussac, D. Michoud, E. Tutiš, and L. Zuppiroli, *SPIE Conference on Organic Light-Emitting Materials and Devices II*, San Diego, July 1998, p. 156.
- [11] A. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3602 (2001).
- [12] R. Österbacka, C. P. An, X. M. Jiang, and Z. V. Vardeny, *Science* **287**, 839 (2000).
- [13] D. Emin, *Adv. Phys.* **24**, 305 (1975).
- [14] G. L. Closs and J. R. Miller, *Science* **240**, 440 (1988).
- [15] A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [16] B. G. Bagley, *Sol. Stat. Comm.* **8**, 345 (1970).

- [17] S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bässler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, 247 (1993).
- [18] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B* **175**, 15 (1993).
- [19] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1999, pp. 708.
- [20] R. M. Hill, *Philos. Mag.* **23**, 59 (1971).
- [21] D. H. Dunlap, P. E. Parris, and V. M. Kenkre, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 542 (1996).
- [22] P. E. Parris, D. H. Dunlap, and V. M. Kenkre, *Phys. Stat. Sol. B* **218**, 47 (2000).
- [23] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1964.
- [24] R. H. Young, *Philos. Mag. B* **72**, 435 (1995).
- [25] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- [26] G. G. Malliaras, Y. Shen, D. H. Dunlap, H. Murata, and Z. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2582 (2001).
- [27] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, and T. Tsutsui, *Synth. Metals* **111-112**, 331 (2000).
- [28] M. A. Baldo, Z. G. Soos, and S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **347**, 297 (2001).
- [29] S. V. Rakhmanova and E. M. Conwell, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3822 (2000).
- [30] H. Houili, E. Tutiš, I. Batistić, and L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* **100**, 033702 (2006).
- [31] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **67**, 155209 (2003).
- [32] J. A. Anta, J. Nelson, and N. Quirke, *Phys. Rev. B* **65**, 125324 (2002).
- [33] A. J. Chatten, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, D. D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *J. Mater. Sci.* **40**, 1393 (2005).
- [34] Y. N. Garstein, E. M. Conwell, M. J. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 451 (1996).
- [35] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, and H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **90**, 2352 (2001).
- [36] Y. Roichman and N. Tessler, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1948 (2002).

- [37] B. Sapoval and C. Hermann, *Physics of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin 1995, pp. 91.
- [38] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, *Science* **283**, 1900 (1999).
- [39] S. A. VanSyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
- [40] H. Houili, E. Tutiš, and L. Zuppiroli, submitted to *Synth. Met.* (2006).
- [41] T. van Woudenbergh, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **71**, 205216 (2005).
- [42] M. N. Bussac, D. Michoud, and L. Zuppiroli, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1678 (1998).
- [43] E. Tutiš, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3880 (1999).
- [44] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* **89**, 430 (2001).
- [45] B. Masenelli, D. Berner, M. N. Bussac, F. Nuesch, and L. Zuppiroli, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4438 (2001).
- [46] B. Masenelli, E. Tutiš, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Synth. Met.* **122**, 141 (2001).
- [47] H. Houili, E. Tutiš, H. Lütjens, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Comp. Phys. Comm.* **156**, 108 (2003).
- [48] Computer Physics Communications Program Library, <http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/ADSG>
- [49] Page Internet de MOLED : <http://lomm.epfl.ch/page35601.html>
- [50] E. Tutiš, D. Berner, L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* **93**, 4594 (2003).
- [51] D. Berner, E. Tutiš, L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* **95**, 3749 (2004).
- [52] F. Nuesch, D. Berner, E. Tutiš, M. Schaer, C. Ma, X. Wang, B. Zhang, and L. Zuppiroli, *Adv. Func. Mater.* **15**, 323 (2005).
- [53] D. Berner, H. Houili, W. Leo, and L. Zuppiroli, *Phys. Stat. Sol. A* **202**, 9 (2005).
- [54] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks/Cole, 1976, pp. 360.
- [55] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, John Willey & Sons, 2nd Edition, New York, 1981, pp. 250.

- [56] P. R. Emtage and J. J. O'Dwyer, Phys. Rev. Lett. **16**, 356 (1966).
- [57] S. Barth, U. Wolf, H. Bässler, P. Müller, H. Riel, H. Vestweber, P. F. Seidler, and W. Riess, Phys. Rev. B **60**, 8791 (1999).
- [58] J. C. Scott and G. G. Malliaras, Chem. Phys. Lett. **299**, 115 (1999).
- [59] *ibid* [55], pp. 520.
- [60] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, Mass. 1958.
- [61] *ibid* [19], pp. 486.
- [62] V. N. Abakumov, V. I. Perel, and I. N. Yassievich, in *Nonradiative Recombination in Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam, 1991, pp. 108.
- [63] *ibid* [19], pp. 502.
- [64] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, Nature **397**, 121 (1999).
- [65] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987, Ch. 17.
- [66] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, J. Appl. Phys. **82**, 6319 (1999); B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, J. Appl. Phys. **87**, 1974 (2000).
- [67] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and S. Breedijk, Appl. Phys. Lett. **71**, 930 (1997).
- [68] G. G. Malliaras and J. C. Scott, J. Appl. Phys. **85**, 7426 (1999).
- [69] J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, and J. Simmerer, J. Appl. Phys. **86**, 3895 (1999); S. B. Song, J. H. Lee, and J. S. Oh, J. Appl. Phys. **93**, 9404 (2003).
- [70] T. Ogawa, D. C. Cho, K. Kaneko, T. Mori, and T. Mizutani, IEICE Trans. Electron. **E85-C**, 1239 (2002).
- [71] W. E. Spear, J. Non-Cryst. Sol. **1**, 197 (1969).
- [72] M. Daraktchiev, A. von Mühlennen, F. Nüesch, M. Schaer, M. Brinkmann, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, New Journal of Physics **7**, 133 (2005).

- [73] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, Phys. Rev. Lett. **93**, 086602 (2004).
- [74] N. Karl, Synth. Met. **133-134**, 649 (2003); N. Karl, K. H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle, and H. M. Uhde, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2318 (1999).
- [75] S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, Appl. Phys. Lett. **72**, 1854 (1998).
- [76] *ibid* [19], pp. 345.
- [77] E. A. Silinsh, V. Čápek, *Organic Molecular Crystals*, AIP press, New York, 1994, pp. 47.
- [78] V. M. Kenkre and D. H. Dunlap, Philos. Mag. B **65**, 831 (1992); V. M. Kenkre, J. D. Andersen, D. H. Dunlap, and C. B. Duke, Phys. Rev. Lett. **62**, 1165 (1989).
- [79] C. Duke and L. Schein, Phys. Today **33**, 42 (1980).
- [80] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals, Their Electronic States*, Springer-Verlag, Berlin, 1980, p. 72.
- [81] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, Acta Cryst. **14**, 705 (1961).
- [82] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, and J. Trotter, Acta Cryst. **14**, 697 (1961).
- [83] E. V. Tsiper and Z. G. Soos, Phys. Rev. B **68**, 085301 (2003).
- [84] *ibid* [80], p. 81.
- [85] M. N. Bussac, J. D. Picon, and L. Zuppiroli, Europhys. Lett. **66**, 392 (2004).
- [86] P. J. Bounds and R. W. Munn, Chem. Phys. **44**, 103 (1979).
- [87] E. V. Tsiper and Z. G. Soos, Phys. Rev. B **64**, 195124 (2001).
- [88] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics (Wiley & Sons, New York, 1999), p. 154.
- [89] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Bredas, J. Chem. Phys. **118**, 3764 (2003).
- [90] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **99**, 5804 (2002).

- [91] G. Horowitz, J. Mater. Res. **19**, 1946 (2004).
- [92] M. N. Bussac and L. Zuppiroli, unpublished.
- [93] F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavalleni, F. Biscarini, and D. M. de Leeuw, Phys. Rev. Lett. **92**, 116802 (2004).
- [94] N. Kirova, and M. N. Bussac, Phys. Rev. B **68**, 235312 (2003).
- [95] H. Houili, J. D. Picon, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. **100**, 023702 (2006).
- [96] J. C. Sancho-García, G. Horowitz, J. L. Brédas, and J. Cornil, J. Chem. Phys. **119**, 12563 (2003).
- [97] M. Schubert, T. E. Tiwald, and C. M. Herzinger, Phys. Rev. B **61**, 8187 (2000).
- [98] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, Adv. Func. Mater. **13**, 199 (2003).
- [99] A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad, and A. F. Morpurgo, Appl. Phys. Lett. **85**, 3899 (2004).
- [100] *ibid* [19], pp. 364.
- [101] *ibid* [19], pp. 127.
- [102] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent, and A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **93**, 086802 (2004).

Curriculum vitae

Nom : Hocine HOUILI

Etat civil : marié, 2 enfants

Date de naissance : 2 mars 1971

Nationalité : Algérienne

FORMATION ACADÉMIQUE

Mai 2002-Sep 2006 : Thèse de PhD au LOMM-EPFL (Lausanne, Suisse).

Jan. 1995 - Oct. 1998 : Magister en physique théorique obtenu à l'USTHB (Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne), Alger, Algérie. Intitulé de la thèse : "RF heating of toroidal plasmas in a stochastic magnetic field".

Dec. 1993 - Dec 1994 : Étude postgraduation en physique théorique à l'USTHB.

Sep. 1989 - Sep. 1993 : Étude supérieures en physique (DES) à l'USTHB.

Diplôme obtenu : DES en Physique option : Physique des rayonnements.

EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE

Oct 2004-Fev 2006 : Assistant à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).

Oct 1999-Mai 2002 : Maître Assistant à l'Ecole Normale Supérieure (Alger, Algérie).

Jan. 1999-Feb. 2002 : Attaché de Recherche au Laboratoire de Physique Théorique, USTHB (Alger, Algérie).

Sept 1996-Sept 1999 : Assistant au Département de Physique, USTHB (Alger, Algérie).

PUBLICATIONS DANS LE CADRE DE CETTE THÈSE

- H. Houili, E. Tutis, H. Lutjens, M.N. Bussac, and L. Zuppiroli, *MOLED : Simulation of multilayer organic light emitting diodes*, Computer Physics Communications **156**, 108 (2003).
- D. Berner, H. Houili, W. Leo, and L. Zuppiroli, *Insights into OLED functioning through coordinated experimental measurements and numerical model simulations*, Physica Status Solidi A **202**, 9 (2005).
- H. Houili, E. Tutis, I. Batistic, and L. Zuppiroli, *Investigation of the charge transport through disordered organic molecular heterojunctions*, Journal of Applied Physics **100**, 033702 (2006).
- H. Houili, J.D. Picon, M.N. Bussac, and L. Zuppiroli, *Polarization effects in the channel of an organic field-effect transistor*, Journal of Applied Physics **100**, 023702 (2006).
- H. Houili, E. Tutiš, and L. Zuppiroli, *Charge transport at the organic-organic interface of a bilayer OLED*, submitted to Synth. Met. (2006).
- **Book chapter** : D. Berner, H. Houili, W. Leo, and L. Zuppiroli, *Insights into OLED functioning through coordinated experimental measurements and numerical model simulations*, in "Physics of organic semiconductors", Edited by W. Brütting (Wiley-VCH, 2005), pp. 475.

AUTRES PUBLICATIONS

- H. Houili, M. Tribeche and T.H. Zerguini, *Comments on intense shock waves in monoatomic gases*, Journal of Plasma Physics **66**, Part. 1-2, (2001)135-139.
- H. Houili and T.H. Zerguini, *Geons and $(4+1)$ gravity*, Foundations of Physics Letters **14**(2001)295-300.
- M. Tribeche, H. Houili and T.H. Zerguini, *Nonlinear oscillations in dusty plasmas with variable charges on dust particles*, Physics of Plasmas **9**(2002)419-429.
- H. Houili, M. Tribeche and T.H. Zerguini, *Dusty plasma nonlinear electrostatic os-*

- cillations*, Journal of Plasma Physics **67**, Part 2-3, 115-127(2002).
- H. Houili, M. Tribeche and K. Aoutou, *Nonlinear electrostatic oscillations in a thermal dusty plasma*, Physics of Plasmas **9**(2002)4385-4388.
 - M. Tribeche, T.H. Zerguini and H. Houili, *Nonlinear dust Bernstein-Greene-Kruskal modes in charge varying dusty plasmas*, Physics of Plasmas **9**, 4879(2002).
 - M. Tribeche, H. Houili, and T.H. Zerguini, *Expansion of dust grains in electron depleted two-ion temperature plasma*, Physics of Plasmas **114**, 3001 (2004).

PRÉSENTATIONS EN CONFÉRENCES

- H. Houili, E. Tutis, and L. Zuppiroli, *Monte Carlo simulation of organic-organic interface in OLEDs*, Conference on Computational Physics CCP2004, Sept 1-4, 2004 (Genoa, Italy). (**poster**)
- L. Zuppiroli and H. Houili, *Simulation of multilayer organic light emitting diodes*, OLLA symposium on electrical modeling and simulation of OLEDs, Feb.22 (2005), (Philips Research Laboratories, Aachen, Germany). (**talk**)
- H. Houili, E. Tutis, D. Berner, M.N. Bussac, and L. Zuppiroli, *MOLED : a simulation model for multilayer organic light emitting diodes*, EUROMAT2005, Sept 5-8, 2005 (Prague, Czech Republic). (**talk**)
- H. Houili, E. Tutis, D. Berner, and L. Zuppiroli, *Computer simulation of multilayer organic diodes*, ECOER'05, Sept 26-30, 2005 (Winterthur, Switzerland). (**talk**)